Versuche zur Vergiftung von Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese durch Wasser

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jörg Hensel
aus Berlin

1968

Versuche zur Vergiftung von Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese durch Wasser

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jörg Hensel
aus Berlin

1. Gutachter: Professor Dr. R. Brill

2. Gutachter: Professor Dr. K. J. Vetter

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1968

Tag der Promotion:

2. DEZ. 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der
Anleitung von Professor Dr. R. Brill
im Fritz-Haber-Institut der
Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem,
angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. R. Brill,
gilt mein ganz besonderer Dank
für den Themenvorschlag,
für die vielen wertvollen
Anregungen und Hinweise
sowie für die Bereitstellung
des Arbeitsplatzes.

Herrn Dr. H. Schaefer und den
Doktoranden der Katalyseforschungs-
gruppe der Abteilung Prof. Brill
des Fritz-Haber-Instituts danke ich
für die anregenden Diskussionen,
die zur Klärung zahlreicher
Einzelfragen dieser Arbeit
beigetragen haben.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552705_0043

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.0	EINLEITUNG	7
	1.1 Einführung in den Mechanismus der Ammoniakbildung	7
	1.2 Themenstellung	9
	1.3 Diskussion älterer Arbeiten über die Vergiftung von Ammoniakkatalysatoren durch Wasser	9
2.0	EXPERIMENTELLER TEIL	13
	2.1 Meßverfahren	13
	2.2 Katalysatoren	13
	2.3.0 Aufbau der Apparatur	14
	2.3.1 Umwälzpumpe	16
	2.3.2 Wassersättigung	17
	2.4 Stickstoffadsorptionsmessungen	18
3.0	KINETIK DER UNVERGIFTETEN AMMONIAKSYNTHESE	20
	3.1 Die Gleichungen von Temkin und Pyzhev sowie Ozaki, Taylor und Boudart	20
	3.2 Bestimmung der Kinetik im Differentialreaktor	23
	3.3 Experimentelle Bestimmung der Rückdiffusion unter Reaktionsbedingungen	25
	3.4 Vergleich der Kinetik in einem engen und weiten Katalysatorgefäß mit und ohne Umpumpen des Synthesegases	33
	3.5 Auswertung der Ammoniakbildungsgeschwindigkeit im Differentialreaktor unter der Annahme einer molekularen Adsorption des Stickstoffs	39
4.0	VERGIFTUNGSVERSUCHE BEI KONSTANTEM WASSERDAMPFPARTIALDRUCK	43
	4.1 Kinetik der Ammoniaksynthese in Gegenwart eines konstanten Wasserdampfpartialdruckes	43
	4.2 Vergiftung mit sehr hoher Wasserkonzentration	46

Seite

4.3 Ergebnisse der Vergiftung der Ammoniaksynthese im Integralreaktor bei konstantem Wasserdampfpartialdruck 48

5.0 KINETIK DER AMMONIAKSYNTHESE BEI KONSTANTEM WASSERBEDECKUNGSGRAD 59

6.0 BESTIMMUNG DES BEDECKUNGSGRADES UNTER REAKTIONSBEDINGUNGEN 66

6.1 Versuche zur Bestimmung des Sauerstoffbedeckungsgrades mit Phosphin 67

6.2 Bestimmung der Oberflächenbedeckung durch Reduktion 69

7.0 VOLUMETRISCHE BESTIMMUNG DER ADSORPTION VON STICKSTOFF AN EISEN 75

8.0 ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION DER WASSERVERGIFTUNG 81

9.0 ZUSAMMENFASSUNG 85

10.0 LITERATURVERZEICHNIS 88

11.0 ANHANG 91

Flußschema und Liste des Programms ASH 7

Lebenslauf

1.0 Einleitung

1.1 Einführung in den Mechanismus der Ammoniakbildung

Die bisherigen Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der katalytischen Ammoniakbildung ergaben, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ammoniaksynthese zumindest an Eisenkontakten die aktivierte Adsorption der Stickstoffmolekel ist.

Dieser Vorgang läßt sich teilweise durch die Adsorptionsisothermen beschreiben. Hierbei müssen aber im wesentlichen außer der Form der adsorbierten Moleküle (atomar oder molekular) die energetischen Verhältnisse der Oberfläche des Adsorbens berücksichtigt werden, d. h., es ist zu klären, ob die Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind oder nicht. Die in der Literatur vorgeschlagenen Isothermen[1,2,3,4] gehen von unterschiedlichen Vorstellungen aus.

Eine Entscheidung über die Gültigkeit dieser Isothermen könnte mit einfachen Adsorptionsmessungen gravimetrischer oder volumetrischer Art herbeigeführt werden. Da aber nicht notwendigerweise alle Adsorptionsplätze, die der Stickstoffadsorption zur Verfügung stehen, auch die Bildung von Ammoniak katalysieren, bliebe in diesem Fall das Ergebnis auf die Adsorption des Stickstoffs beschränkt. Deshalb muß eine gleichzeitige Untersuchung der Ammoniakbildung und der Stickstoffadsorption erfolgen, wie sie z. B. von S c h o l t e n et al.[5,6,7,8] und T a m a r u[9,10] durchgeführt worden sind.

In der vorliegenden Arbeit soll die Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeit von Ammoniak an sehr reinen unpromotierten Eisenkatalysatoren mit Hilfe von Vergiftungsversuchen Aussagen über die Energieverteilung der aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche ermöglichen.

Diese Vergiftungsversuche sollen während der Ammoniaksynthese an Eisenkontakten durchgeführt werden. Als Energieparameter der katalytischen Eigenschaften des Eisens soll die Aktivie-

rungsenergie der Ammoniaksynthese bestimmt werden. Diese Eigenschaft soll an partiell homogen vergifteten Katalysatoren mit steigendem Vergiftungsgrad gemessen werden. Diese Technik wurde schon von verschiedener Seite auf die Ammoniaksynthese angewandt (z. B.[4,11], weitere Literatur siehe[11]), doch erst B r i l l , S c h a e f e r und Z i m m e r m a n n[12] haben auf die Notwendigkeit der Kontrolle der homogenen Vergiftung hingewiesen. Hierdurch ist die Auswahl der Katalysatorgifte, die für diese Versuche geeignet sind, sehr eingeschränkt. Das Katalysatorgift kann nur gleichmäßig verteilt werden, wenn die Haftwahrscheinlichkeit der verwendeten Moleküle sehr viel kleiner als eins ist (die Haftwahrscheinlichkeit ist definiert durch das Verhältnis der Anzahl der adsorbierten zur Anzahl der auftreffenden Moleküle), bzw. wenn die Adsorption unter Reaktionsbedingungen reversibel ist.

Auf diese Bedingung hin wurden eine Reihe von Schwefelverbindungen (H_2S, S_2N_2 und Thiophen)[4,12] sowie Phosphin[13] untersucht.

Alle diese Verbindungen werden sehr stark chemisorbiert und können unter den Bedingungen der Ammoniaksynthese nicht wieder von der Katalysatoroberfläche entfernt werden. Sie zählen daher zu den irreversiblen Katalysatorgiften der Ammoniaksynthese. Nur unter besonderen Bedingungen gelang es, eine partielle homogene Vergiftung des Katalysators mit Schwefelwasserstoff sowie Thiophen herbeizuführen.[11]

Benutzt man jedoch Wasser als vergiftendes Medium, so sollte eine homogene Verteilung des Sauerstoffs über den Katalysator leichter zu erzielen sein als bei den genannten anderen Katalysatorgiften, da Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff reversibel adsorbiert wird. Dies läßt sich schon aus der Darstellungsmethode des Katalysators entnehmen, da der Sauerstoff aus einem Eisenoxid unter den Reaktionsbedingungen der Ammoniaksynthese vollständig aus dem Katalysator und offensichtlich auch von dessen Oberfläche entfernt werden kann.

1.2 Themenstellung

Aus dieser Einführung ergeben sich für eine Untersuchung der Oberflächeneigenschaften mit Hilfe der Vergiftung der Ammoniaksynthese folgende Probleme:

1) Wie kann ein Katalysator reproduzierbar homogen und partiell mit Wasser vergiftet werden?
2) Welchen Einfluß hat die Wasservergiftung auf die Aktivierungsenergie der Ammoniaksynthese bei verschiedenen Vergiftungsgraden?
3) Welche Wechselwirkung zeigt das Katalysatorgift mit den aktiven Zentren?
4) Welche Rückschlüsse sind daher auf die Energieverteilung der aktiven Zentren der Oberfläche möglich?

Als sehr wesentlich für die Untersuchung erwies sich die erste Frage. Da Wasser reversibel am Katalysator adsorbiert wird und eine gegenseitige Verdrängung des Wassers und des Ammoniaks von den Adsorptionsplätzen am Katalysator auftreten kann, mußte auch eine homogene Verteilung des Stickstoffs über den Katalysator sichergestellt werden. Hierfür sollte ein "gradientloser" Reaktor untersucht und mit dem bisher verwendeten Integralreaktor verglichen werden.

1.3 Diskussion älterer Arbeiten über die Vergiftung von Ammoniakkatalysatoren durch Wasser

Eine umfassende Zusammenstellung älterer Arbeiten sowie deren kritische Bewertung vom Standpunkt der Vergiftung der Ammoniaksynthese findet sich bei R o y e n und L a n g h a n s[15]. Als neuere Arbeiten liegen die von T e m k i n und Mitarbeitern vor. Ein Überblick über alle vorliegenden Arbeiten wird in der Tabelle 1 gegeben. Daraus ist zu entnehmen, daß schon frühzeitig versucht wurde, Aussagen über die Energie der Oberfläche mit Vergiftungsversuchen zu erhalten[16,17]. Diese Untersuchungen lieferten noch kein vollständiges Bild, da eine Oberflächenbestimmung und -charakterisie-

Tabelle 1

Autoren der Untersuchung	untersuchter Temperatur-bereich	Promotorgehalt Al_2O_3 K_2O	BET-Oberfläche bzw. Kat.menge	Art der Vergiftung	Giftmenge	Aktivierungs-energie	Anmerkungen
ALMQUIST + BLACK[16] (1926)	444°C	A ohne B 0,20% C 1,37% D 1,05% 0,25%	5 cm^3 10 - 14 mesh 12,95 g Fe_3O_4	O_2-Zugabe aus Elektrolyse-zelle (kontinuierlich)	0,04 bis 0,24 Vol% O_2	nicht bestimmt, da Messungen nur bei einer Temperatur	adsorbierte O_2-Mengen bestimmt, mittlere freie Energie der Oberflächenatome abgeschätzt ΔG - 8,6 → - 11,5 kcal/Mol
EMMETT + BRUNAUER[18] (1930)	450°C - 500°C 30 - 100 Atm	wie oben	5,3 cm^3 oxydischer Kontakt	Wassersättigung (kontinuierlich)	0,08 bis 1,23 Vol% O_2	nicht bestimmt	geringe Temperaturabh. der Adsorptionsgleichgewichts-konstanten
USSATSCHEW, TARAKANOWA + KOMAROW[19] (1934)	375°C - 515°C	techn. Kontakt	10 cm^2 Korngröße 1 - 2 mm	stoßweise Zugabe von O_2, CO, CO_2 und SO_2	5 - 80 cm^3	nicht bestimmt	Bei Giftzugabe zunächst Zu-nahme der Ammoniakkonzen-tration, dann erst Abnahme der Aktivität
ROYEN + LANGHANS[15] (1962)	450°C	gefälltes und geglühtes Eisenoxid	4,22 m^2/g 250 m^2 ins-gesamt	kontinuierliche Zumischung von zu Wasser verbrann-tem Knallgas	0,008 bis 4,16 Vol% H_2O	nicht bestimmt, da Messungen nur bei einer Temperatur	H_2O-Adsorption bestimmt, vollständige Vergiftung schon bei Wasserbedeckungs-grad $\theta_{H_2O} = 0,25$
SMIRNOV, MOROZOV, TEMKIN[20] (1963)	400°C - 525°C	A 3,8% 2,1 % B 3,8% 0,97% +3,4% CaO +1,0% SiO_2	A 13,6 m^2/g B 13,7 m^2/g 0,1 - 0,25 mm	Sättigung etwa 1/100 des Synthe-segases mit Was-ser bei Raumtem-peratur	0,1 bis $10,1 \cdot 10^{-4}$ Atm H_2O	ΔE_A für Stick-stoffadsorp-tion wird als konstant vor-ausgesetzt	Gleichgewicht bestimmt: $N_{2(ads)} + 2H_2 + H_2O = O_{(ads)} + 2NH_3$ mit Gleichgewichtskonstante $C = 1,30 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(8930/T)$
SMIRNOV, MORZOV, TEMKIN[21] (1965)	400°C - 500°C	4,16% 0,07%	18,8 m^2/g	wie oben	0,1 bis $10 \cdot 10^{-4}$ Atm H_2O	wie oben	für obiges Gleichgewicht mit $C = 1,15 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(8930/T)$

rung noch nicht durchgeführt werden konnte, wie im folgenden gezeigt wird.

Die Methode der stoßweisen Vergiftung (U s s a t s c h e w et al.[19]) ergab, daß sehr große Mengen Ammoniak bzw. aktivierter Stickstoff am Katalysator adsorbiert sein müssen, da nach der Wasserzugabe die Ammoniakkonzentration im Ausgangsgas zuerst anstieg und anschließend auf einen Wert absank, der geringer war als der des unvergifteten Katalysators. Diese recht einfache Methode der Vergiftung ist jedoch für das gestellte Problem nicht anwendbar, da kein eindeutig definierbarer und reproduzierbarer Zustand am Katalysator eingestellt wird.

Die Arbeit von R o y e n und L a n g h a n s[15] gibt ein sehr interessantes Ergebnis, daß nämlich schon bei der Belegung eines Viertels der Katalysatoroberfläche mit Wasser keine Ammoniakbildung mehr stattfindet. Allerdings muß auf folgende Punkte hingewiesen werden:

1) Die Aktivität des Katalysators im unvergifteten Zustand ist nicht sehr groß. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 8 l/h und einer Temperatur von 450°C zeigt die angegebene große Katalysatormenge (siehe Tabelle 1) nur eine Ausbeute von 78 % des Gleichgewichts. Unter diesen Bedingungen wäre aber nach unserer Erfahrung eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zu erwarten. Daher ist anzunehmen, daß der Katalysator unvollständig reduziert oder im "unvergifteten" Zustand teilweise vergiftet war.
2) Die angegebene Oberfläche erscheint bei den beschriebenen sehr harten Bedingungen der Reduktion des adsorbierten Wassers (Überleiten von reinem Wasserstoff bei 450°C) als sehr hoch. Eigene Versuche mit einem reduzierten geschmolzenen Magnetitkontakt zeigten, daß bei einer Behandlung des Katalysators mit reinem Wasserstoff von etwa vier Stunden mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 45 l/h bei 400°C nicht mehr die übliche spezifische Oberfläche von 1,5 m^2/g gemessen, sondern eine Verminderung auf 0,5 m^2/g beobachtet wurde.

Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß R o y e n und L a n g h a n s als Katalysator einen gefällten Eisenkontakt verwendeten, während in den eigenen Versuchen ein geschmolzener Kontakt eingesetzt wurde. Das unterschiedliche Gefüge dieser Katalysatoren kann möglicherweise eine unterschiedliche thermische Stabilität ergeben.

Da die Möglichkeit besteht, daß der von R o y e n und L a n g h a n s verwendete Katalysator während des Versuches gesintert bzw. nicht ausreichend reduziert worden ist, bleibt die Frage nach dem Grad der Wasserbedeckung bei völliger Vergiftung sowie ebenfalls die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung der Adsorption von Ammoniak und Wasser offen.

Dagegen haben die Versuche der Temkinschen Arbeitsgruppe [20,21,22] gezeigt, daß es möglich ist, Aussagen über die Reaktion

(1) $$N_{2ad} + H_2O + 2H_2 \rightarrow O_{ad} + 2NH_3$$

allerdings unter der Annahme zu machen, daß sich die Geschwindigkeitskonstante der Stickstoffadsorption nicht verändert. Außerdem wurde in jeder Versuchsreihe der Autoren die Bedekkung mit aktivem Stickstoff sowie mit Wasser variiert. Es kann daher nur unter der oben genannten nicht bewiesenen Annahme auf den Vergiftungsgrad rückgeschlossen und bei gegebenem Vergiftungsmechanismus eine entsprechende Reaktionswärme für die Reaktion (1) berechnet werden.

Diese Literaturübersicht weist darauf hin, daß für die Entscheidung der zu untersuchenden Fragen entweder in anderen geeigneteren Meßanordnungen die Messungen überprüft und verbessert oder durch die Bestimmung des Bedeckungsgrades unter Reaktionsbedingungen direkte Informationen über die Vergiftung erhalten werden müssen.

2.0 Experimenteller Teil

2.1 Meßverfahren

Die kinetischen Messungen der Ammoniaksynthese wurden in einem strömenden System bei Atmosphärendruck sowie bei konstanter stöchiometrischer Zusammensetzung des Synthesegases durchgeführt. Es wurden zwei Meßverfahren angewendet: Zunächst wurde in der üblichen Weise ein Integralreaktor untersucht. Im Anschluß daran wurde ein Rückflußreaktor verwendet[23]. Dieser wurde einmal mit einer Pumpe in einem Kreislaufsystem betrieben, zum anderen konnte er auch ohne dieses Kreislaufsystem untersucht werden.

2.2 Katalysatoren

Als Katalysator wurde in allen Versuchen reduzierter Magnetit verwendet. Dieser wurde nach der Methode von M i t t a s c h[24] aus Carbonyleisen (BASF) hergestellt. Hierzu wurden in einem schwach ausgehöhlten Tiegel aus Elektrolyteisen jeweils etwa 20 bis 50 g Eisen in einem starken Sauerstoffstrom oxydiert. Durch die freiwerdende Verbrennungswärme schmilzt das entstandene Fe_3O_4 zu einem Regulus zusammen. Dieser wurde zermörsert und für die Versuche jeweils eine bestimmte Korngröße (0,60 bis 0,75 mm) ausgesiebt.

Falls in der Versuchsbeschreibung nichts anderes angegeben wird, sind in den Versuchen jeweils 2,600 g (entsprechend 1 ml) Magnetit eingesetzt und nach Einbau in die Apparatur mit reinem Synthesegas reduziert worden. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug während der Reduktion 15 bis 20 l/h; die Temperatur wurde schrittweise von 325 auf 350 und zuletzt auf 400°C erhöht. Bei dieser Temperatur wurde der Katalysator mindestens 48 Stunden lang reduziert.

Die Oberfläche der untersuchten Katalysatoren wurde nach Abschluß eines Versuches, ohne daß der Katalysator mit Luft in Berührung kam, mit Krypton (σ_{Kr} = 19,5 $Å^2$/Atom Kr) bei der

Temperatur des flüssigen Stickstoffs nach der Methode von B r u n a u e r , E m m e t t und T e l l e r[25] bestimmt.

2.3.0 Aufbau der Apparatur (siehe Abb. 1)

Wie in früheren Arbeiten[26,13] schon ausführlich beschrieben, wurde aus mehrfach destilliertem Ammoniak durch Zersetzung bei 1000°C an einem Eisenkontakt und durch anschließende Reinigung des Gases durch Abkühlung auf -195°C ein extrem reines Stickstoff/Wasserstoffgemisch im Verhältnis 1/3 hergestellt.

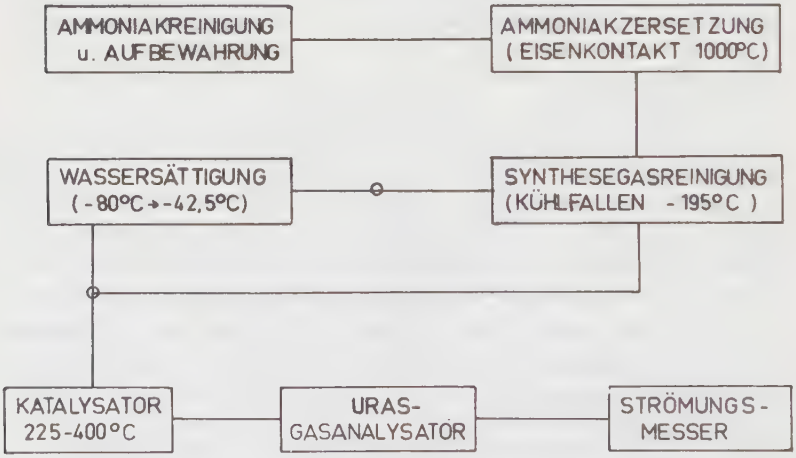


Abb. 1 Aufbau der Apparatur

Dieses Gas wurde in eines der in Abb. 2 dargestellten Katalysatorgefäße geleitet, das sich in einem elektrisch beheizten Metallbad befand. Die Temperatur wurde zwischen 225 und 400°C variiert und mit Hilfe eines Platinwiderstandsthermometers gemessen. Sie konnte auf $\pm$ 0,5°C absolut bestimmt werden. Die relative Genauigkeit betrug bei Verwendung einer Wheatstoneschen Brücke (Croydon Precision Instrument Co.) und eines Multiflex Galvanometers MG 0 (Firma B. Lange) etwa ein Zehntel Grad. Während einer Messung wurde die Temperatur des

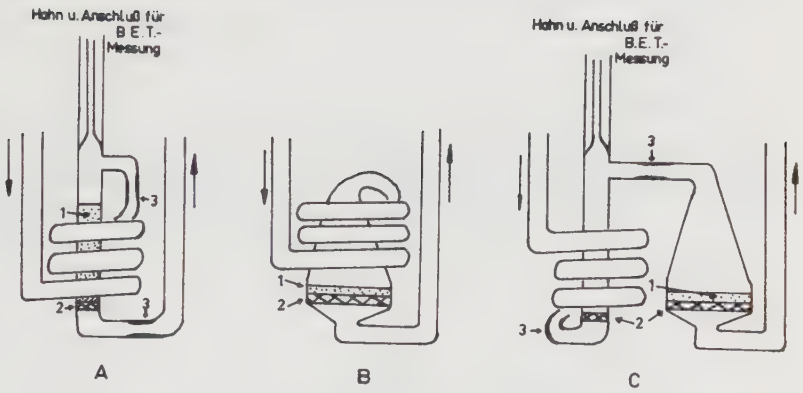


Abb. 2 Reaktionsgefäße

1 = Katalysator
2 = Glasfilterplatte (G 0)
3 = Abschmelzstelle

Katalysators mit Hilfe eines Thermosistorreglers (Firma Haake) auf $\pm$ 0,2° konstant gehalten.

Das den Katalysator verlassende Synthesegas wurde in einem URAS-Meßgerät (Gasanalysator nach der Ultrarot-Absorptionsmethode der Firma Hartmann & Braun AG) auf den Ammoniakgehalt analysiert. Die Genauigkeit dieses Instrumentes wurde schon an anderer Stelle diskutiert[11,13]. Sie beträgt etwa $\pm$ 3 % der bestimmten Ammoniakmenge.

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit zwei paraffingefüllten Kapillarströmungsmessern verschiedener Meßbereiche bestimmt. Aus der Strömungsgeschwindigkeit V_g [ml (STP)/h] wurde die Kontaktzeit t nach folgender Gleichung bestimmt:

$$t = \frac{273 \cdot P \cdot L \cdot V_k \cdot 3600}{T \cdot V_g \cdot 760} \qquad (2)$$

Hierbei bedeuten P der Gesamtdruck [Torr], L das relative Kornzwischenvolumen (es wird L = 0,5 gesetzt), V_k das Kataly-

satorvolumen $[cm^3]$ und T die Temperatur des Katalysators $[^oK]$. Die Ungenauigkeit dieser Meßmethode beträgt maximal $\pm$ 2 %.

2.3.1 Umwälzpumpe

Für die Untersuchung der Reaktionskinetik im Differentialreaktor wurde eine Kreislaufpumpe benötigt, die nur aus Glas hergestellt ist. Hierfür konnte eine bewährte Konstruktion von T a u b e[27] mit geringen Abänderungen übernommen werden.

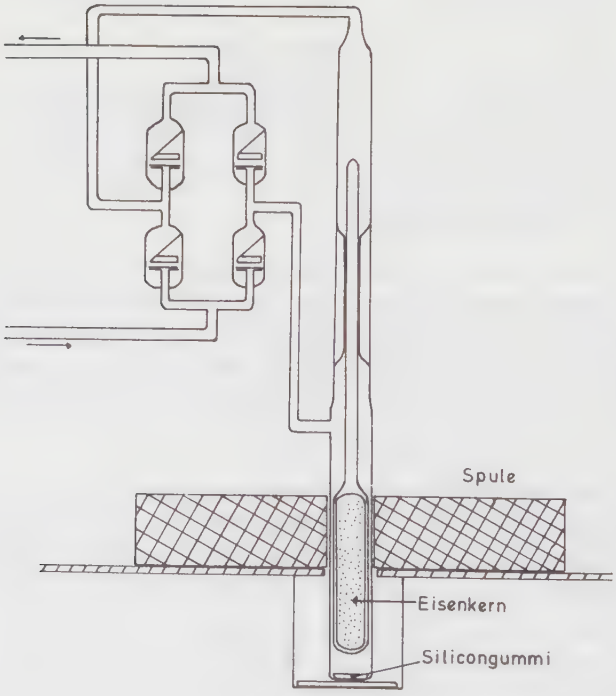


Abb. 3 Pumpe

Die Kolbenpumpe besteht aus einem KPG-Rohr als Zylinder und einer entsprechenden KPG-Welle als Kolben. Das untere Ende dieser KPG-Welle ist mit einem in Glas eingeschmolzenen Eisenkern verbunden. Der gesamte untere Teil der Pumpe befindet sich in einer großen Kupferspule (9000 Windungen, Durchmesser des Drahtes 0,7 mm), die in einen elektrischen Schwingungskreis eingeschaltet ist, dessen Kapazität 2 µF beträgt. Die Spannung, bei der Resonanz eintritt, liegt zwischen 140 und 150 Volt.

Als Ventile werden plangeschliffene Glasplättchen verwendet. Zur Kühlung des Kolbens befindet sich oberhalb und unterhalb der Spule je ein mit Wasser durchspültes Bleirohr, das eine Überhitzung des Eisenkerns durch Wirbelströme verhindert.

Diese Konstruktion ergab im unbelasteten Zustand eine Pumpgeschwindigkeit von 200 l/h. Nach dem Einbau in die Apparatur verringerte sich die Pumpleistung insbesondere durch die im Katalysatorgefäß verwendete Glasfilterplatte auf 80 bis 100 l/h.

2.3.2 Wassersättigung

Für die Ausführung der Vergiftungsversuche war es notwendig, das Synthesegas mit einem bestimmten Wasserdampfpartialdruck zu beladen. Hierbei erwies es sich als zweckmäßig, das Synthesegas zunächst bei einer höheren Temperatur mit Wasser zu sättigen und dann den Überschuß in einem Kondensationsgefäß bei einer genau geregelten tieferen Temperatur auszufrieren. Da bei der Kondensation Wassernebel entstehen könnten, wurde das zweite Gefäß mit Glaswolle gefüllt. Beide Gefäße befanden sich in Methanolkältebädern, die mit einer Kupferrohrspirale versehen waren, in die flüssiger Stickstoff verdampft wurde. Der zur Kühlung notwendige Stickstoff wurde aus einer Dewarkanne geliefert, die mit einer kleinen Heizung versehen war, um die Verdampfung des flüssigen Stickstoffs zu beschleunigen. Im Kältebad des Kondensationsgefäßes wurde die Temperatur

mit einem Platinwiderstandsthermometer gemessen und durch eine kleine Zusatzheizung konstant gehalten, die mit Hilfe eines Thermosistorrelais (Firma Haake) gesteuert wurde. Durch starkes Rühren des Methanolbades wurde außerdem eine gleichmäßige Temperatur innerhalb des Bades garantiert.

Der verdampfte Stickstoff gelangte dann vom Kältebad des Kondensationsgefäßes durch eine Dewarleitung in das Kältebad des Sättigungsgefäßes. Hier stellte sich bedingt durch die Dimensionierung der Apparatur eine für die Versuchsdurchführung günstige um 20 bis 30° höhere Temperatur als im Kondensationsgefäß ein.

Diese Versuchsanordnung gewährleistete eine Temperaturkonstanz von ± 0,2°C, und durch den einfachen Aufbau war ein wartungsfreier Betrieb über längere Zeit, insbesondere auch während der Nacht, möglich. Die Sättigung des Gasstromes wurde bei verschiedenen Temperaturen des Kondensationsgefäßes durch Absorption des Wassers in Phosphorpentoxid und gravimetrischer Bestimmung der absorbierten Menge überprüft. Es wurde auch bei geringeren Drucken eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur[28] angegebenen Werten gefunden.

2.4 Stickstoffadsorptionsmessungen

Mit einer von K l e i n e r[29] aufgebauten Apparatur zur volumetrischen Bestimmung der Adsorption wurden die Adsorptionsisothermen für Stickstoff bei 300, 350 und 400°C bestimmt.

Es wurde 99,99 %iger Stickstoff der Firma Linde verwendet, der zur weiteren Reinigung durch eine Kühlfalle (-195°C) mit Kieselgel geleitet wurde. Die Adsorptionsapparatur hatte die übliche Anordnung. Mit Quecksilberdiffusionspumpen konnte ein Druck von 10^{-6} Torr erreicht werden. Im Bereich von 10^{-4} bis 2 Torr wurde er mit einem Mc Leod Manometer, im Bereich von 10 bis 400 Torr mit einem Quecksilber U-Rohr Manometer gemessen. Da der Katalysator enge Zuleitungen

hatte, und ein Temperaturunterschied zwischen Katalysator und Mc Leod bestand, wurde im Druckbereich unter 10^{-2} Torr die thermische Transpiration nach der Formel (3) von L i a n g [30] berücksichtigt.

$$(3)\quad P_1/P_2 = \frac{(T_1/T_2)^{1/2} - 1}{\alpha_{He} \cdot \phi^2_{N_2} \cdot (P_2 \cdot d)^2 + \beta_{He} \cdot \phi_{N_2} \cdot (P_2 \cdot d) + 1} + 1$$

Die hierfür notwendigen Konstanten hatten folgende Werte:

$\alpha_{He} = 2{,}52\ mm^{-2} \cdot Torr^{-2}$

$\beta_{He} = 7{,}68 \cdot (1-(T_1/T_2)^{1/2})\ mm^{-1} \cdot Torr^{-1}$

$\phi_{N_2} = 3{,}28$

d = Durchmesser der Kapillare (2,5 mm)

Der an dieser Apparatur verwendete Katalysator (15,43 g Fe) wurde durch zwei U-förmige Kühlfallen (-195°C) vor Hahnfett geschützt. Er wurde mit durch Palladium diffundierten Wasserstoff reduziert. Seine Oberfläche betrug 0,17 m^2/g.

3.0 Kinetik der unvergifteten Ammoniaksynthese

3.1 Die Gleichungen von T e m k i n und P y z h e v sowie O z a k i, T a y l o r und B o u d a r t

Die bisherigen Untersuchungen der Kinetik der Ammoniaksynthese führten zu folgendem Ergebnis: Es wird allgemein angenommen, daß die Stickstoffadsorption geschwindigkeitsbestimmend und die Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs dem Stickstoffdruck direkt proportional ist. Unklarheit herrscht über die Form der Stickstoffadsorption (atomar oder molekular) und über die der Adsorption folgenden Schritte der Hydrierung des Stickstoffs und der Desorption des Ammoniaks.

Dagegen gilt als sicher, daß alle der Adsorption folgenden Vorgänge schnell ablaufen und daß somit der aktivierte Stickstoff der Katalysatoroberfläche im Gleichgewicht mit dem Ammoniak der Gasphase ist. In der mathematischen Formulierung dieses Gleichgewichts muß die Energetik der Oberfläche berücksichtigt werden. Darin unterscheiden sich im wesentlichen die verschiedenen vorgeschlagenen Geschwindigkeitsgleichungen.

Ohne genauer auf die Ableitung der Gleichungen einzugehen, sollen die beiden wichtigsten Geschwindigkeitsgleichungen gegenüber gestellt werden. T e m k i n[1] verwendet für die Stickstoffadsorption, ausgehend von der Vorstellung einer heterogenen Oberfläche mit einer linearen Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie der Adsorption und der Adsorptionswärme, folgende Geschwindigkeitsgleichung von Z e l d o w i t s c h

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_T \cdot P_{N_2} \cdot e^{-g\Theta} \qquad (4)$$

mit Θ = Bedeckungsgrad, t = Zeit, P_{N_2} = Stickstoffdruck, k_T = Geschwindigkeitskonstante, g = Proportionalitätsfaktor

Unter Verwendung einer entsprechenden Gleichung für die Desorption gelangt er zu folgender Gesamtgleichung

$$(5) \qquad \frac{dP_{NH_3}}{dt} = k_1^T \cdot P_{N_2} \cdot \left(\frac{P_{H_2}^{\,3}}{P_{NH_3}^{\,2}}\right)^{\alpha} - k_2^T \cdot \left(\frac{P_{NH_3}^{\,2}}{P_{H_2}^{\,3}}\right)^{(1-\alpha)}$$

Der Proportionalitätsfaktor α wird nach der Theorie durch das Verhältnis der Aktivierungsenergie der Adsorption zur Adsorptionswärme im betrachteten Bedeckungsbereich gegeben. Dieser Faktor wird von T e m k i n für Eisenkatalysatoren in den meisten Fällen $\alpha = 0{,}5$ gesetzt, da die Messungen in einem mittleren Bereich der Bedeckung durchgeführt werden (s. Taylor et al.[3], S. 60). Für den speziellen Fall $\alpha = 0{,}5$ ergibt die Integration der Gleichung (5) mit $\gamma = \frac{P_{H_2}}{0{,}75 \cdot P}$ und $x = \frac{P_{NH_3}}{P_{NH_{3gl}}}$ (für die stöchiometrische Zusammensetzung des Reaktionsgases ist $\gamma = 1$)

$$(6) \qquad k_2^T = -\frac{1}{2}\,\gamma^{3/2} \cdot P^{1/2} \cdot \left(\frac{3}{4}\right)^{-3/2} \cdot \frac{1}{t} \ln\,(1 - x^2)$$

O z a k i, T a y l o r und B o u d a r t[3] dagegen betrachten die für die Stickstoffadsorption aktive Oberfläche als homogen und gehen von einer Langmuirisotherme aus. Sie nehmen außerdem ebenfalls eine Dissoziation der Stickstoffmolekel in Atome an.

$$(7) \qquad \frac{d\Theta}{dt} = k_\Theta \cdot P_{N_2} \cdot (1 - \Theta)^2$$

Θ ist gegeben durch das Gleichgewicht (7a)

$$(7a) \qquad N_{ad} + 1.5\ H_2 \rightleftharpoons NH_3$$

mit der Gleichgewichtskonstanten K_o. Daraus folgt die Gleichung (7b)

$$(7b) \qquad \Theta = \frac{K_o\, P_{NH_3} / P_{H_2}^{\,1.5}}{1 + K_o\, P_{NH_3} / P_{H_2}^{\,1.5}}$$

Bei Berücksichtigung der Rückreaktion gelangten B r i l l und T a u s t e r[4] zu folgender Gleichung

$$(8) \qquad \frac{dP_{NH_3}}{dt} = k_1 \cdot P_{N_2} \cdot \frac{(P_{NH_3,gl}^2 - P_{NH_3}^2)}{(1 + \frac{K_o \cdot P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}})^2}$$

Die Integration unter Berücksichtigung der Abkürzung

$a = K_o \cdot \frac{P_{NH_3,gl}}{P_{H_2}^{1,5}}$ und der oben angeführten Definition für x

ergibt die Gleichung (9) für das stöchiometrische Gemisch unter Vernachlässigung der durch die NH_3-Bildung verursachten Änderung der Partialdrucke von H_2 und N_2

$$(9) \quad k_1 = \frac{P_{NH_3,gl}}{P_{N_2}} \cdot \frac{1}{t} \left[\frac{1 + a^2}{2} \ln \left(\frac{1 + x}{1 - x}\right) - a \ln (1-x^2) - a^2 x \right]$$

Berücksichtigt man die von S c h o l t e n[5] gemessene Abhängigkeit der Adsorptionswärme vom Bedeckungsgrad, so gelangt man zu der von B r i l l[31] gefundenen Temperaturabhängigkeit des a-Wertes. Eine Erweiterung der Gleichung (9) auf den allgemeinen Fall verschiedener an der Oberfläche auftretender Molekülarten (adsorbiertes H, NH, NH_2 und NH_3) wurde von Z i m m e r m a n n[11] durchgeführt. In diesem Fall wird die in der Gleichung (8) auftretende Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_o abhängig vom Stickstoff-Wasserstoff-Mischungsverhältnis. Auf die Ableitung einer Geschwindigkeitsgleichung, die von der molekularen Adsorption des Stickstoffs an einem Adsorptionsplatz der Katalysatoroberfläche ausgeht, wird in Abschnitt 3.5 eingegangen.

Die Überprüfung der beiden Gleichungen (6) und (9) durch verschiedene Autoren ergab ein unterschiedliches Bild. Obwohl schon vor längerer Zeit B r i l l [32] sowie L o v e und E m m e t t [33] nachgewiesen haben, daß α häufig nicht den Wert 0,5 besitzt, und obwohl außerdem α temperaturabhängig ist (B r i l l und T a u s t e r [34], S c h o l t e n [5]), benutzen russische Autoren ausschließlich die Temkinsche Gleichung (6) zur Auswertung der kinetischen Messungen der Ammoniaksynthese. Die vorliegenden Messungen sind mit Hilfe der Gleichung von Ozaki, Taylor und Boudart ausgewertet worden.

Die Beschreibung der Kinetik nach der Gleichung (9) erfordert die gleichzeitige Bestimmung zweier Konstanten, der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten a. Diese Konstanten wurden durch ein von H. D i e t r i c h ausgearbeites Programm (Y 4) für die elektronische Rechenmaschine IBM 7090 ermittelt [13]. Im Gegensatz zu der Temkinschen Auswertung ergibt die Gleichung (9) mit der Konstanten k_1 direkt die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante des Stickstoffs. Die Auftragung der Konstanten k_1 nach der Arrheniusschen Gleichung erlaubt somit die direkte Bestimmung der Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption. Diese Möglichkeit ist für die vorliegende Arbeit sehr wesentlich und erlaubt überhaupt erst die Anwendung der Vergiftungsmethode auf das oben beschriebene Problem.

3.2 Bestimmung der Kinetik im Differentialreaktor

Da die in Abschnitt 4.3 beschriebenen Wasservergiftungsversuche gezeigt haben, daß infolge der konkurrierenden Adsorption von Wasser und Stickstoff die Kinetik im Integralreaktor schwer zu analysieren ist, wurde für weitere Versuche ein in bezug auf die Stickstoffbedeckung gradientloser Katalysator benötigt. Deshalb sollen im Zusammenhang mit der Kinetik zwei Möglichkeiten diskutiert werden, wie dieses Ziel unter den hier interessanten Reaktionsbedingungen erreicht werden kann.

Die erste Möglichkeit wurde hauptsächlich von T e m k i n und Mitarbeitern[35,36] in die katalytische Reaktionstechnik eingeführt. Dieses System wird in der englischen Literatur recycle-reactor[23] genannt. Da sich im deutschen Schrifttum noch keine entsprechende Bezeichnung gefunden hat, soll es im weiteren als Rückflußreaktor bezeichnet werden.

Wie die Abbildung 4 zeigt, besteht dieser Reaktor aus einer Kombination eines Katalysators mit einer Pumpe in einem offenen System.

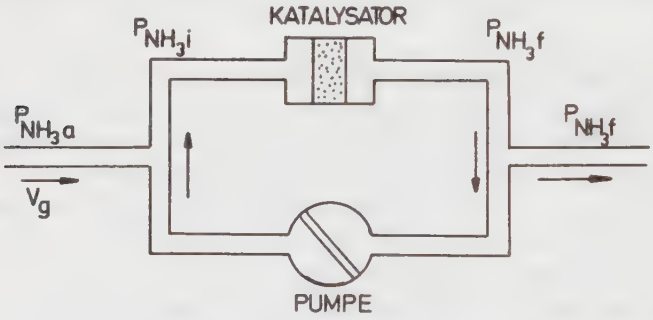


Abb. 4 Aufbau des Rückflußreaktors

In diesem System lassen sich zwei Fälle betrachten. Wird das Synthesegas nur direkt über den Katalysator geleitet, die Bildungsgeschwindigkeit zunächst also ohne Pumpe bestimmt, so ergibt sich, da $P_{NH_3i} = P_{NH_3a}$ ist, eine durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit r_{mittel} nach der Gleichung (10)

$$(10) \qquad r_{mittel} = \frac{P_{NH_3f} - P_{NH_3a}}{V_{kat} / V_g}$$

Der mittlere Ammoniakdruck $P_{NH_3mittel}$ am Katalysator wird zwischen den Drucken P_{NH_3f} und P_{NH_3i} liegen. Wird nun die Pumpe eingeschaltet und das Gas mit wesentlich höherer als der Zuführgeschwindigkeit umgepumpt, so werden die Konzentrationen P_{NH_3f} und P_{NH_3i} näherungsweise gleich sein. Die in

Gleichung (10) angegebene Geschwindigkeit r_{mittel} liefert in diesem Fall aber die der Konzentration $P_{NH_3 f}$ entsprechende Geschwindigkeit. Der in diesem System vorhandene Konzentrationsgradient entlang des Katalysators wird durch die große Umpumpgeschwindigkeit (mindestens um das Zehnfache größer als die Gaszuführungsgeschwindigkeit) sehr gering gehalten.[37)]

Eine weitere Möglichkeit der Messung eines Differentialreaktors ergab sich durch die von N o l l e r, K o b e r und A n d r é u[38)] berechnete und diskutierte Rückdiffusion. Die für den Fall der Ammoniaksynthese in zwei unterschiedlich konstruierten Reaktionsgefäßen durchgeführte Berechnung der Rückdiffusion[13)] zeigte, daß bei einer flachen Katalysatorschichtung und bei langsamen linearen Strömungsgeschwindigkeiten mit einer erheblichen Diffusion des gebildeten Ammoniaks entgegen der Strömungsrichtung gerechnet werden muß. Diese Rückdiffusion bewirkt einen Konzentrationsausgleich über den gesamten Katalysator. Es wäre also auch bei einem Katalysator in einem flachen Bett schon eine Kinetik zu erwarten, die mit dem gradientlosen Reaktor zu vergleichen, also mit einer Differentialkinetik zu beschreiben wäre.

Da die Berechnungen[13)] unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung durchgeführt wurden, die Ammoniaksynthese aber nicht hiernach verläuft, wurde die Rückdiffusion unter Reaktionsbedingungen direkt bestimmt.

3.3 Experimentelle Bestimmung der Rückdiffusion unter Reaktionsbedingungen

Für diese Versuche wurden die üblichen Reaktionsgefäße (Abb. 2, Gefäß A und B) mit einem zusätzlichen Rohr versehen, das als zweiter Gasausgang B vor dem Katalysator diente. Der Abstand zwischen dem Katalysator und dem Gasausgang B konnte, wie die Abbildung 5 zeigt, verändert werden, da das Glasrohr nicht fest eingeschmolzen, sondern an zwei Stellen mit Dichtungskitt Apiezon Q in die Apparatur eingekittet war. Eine Verringerung der Aktivität durch Vergiftung, insbesondere

durch Bestandteile des Kittes, wurde nicht beobachtet.

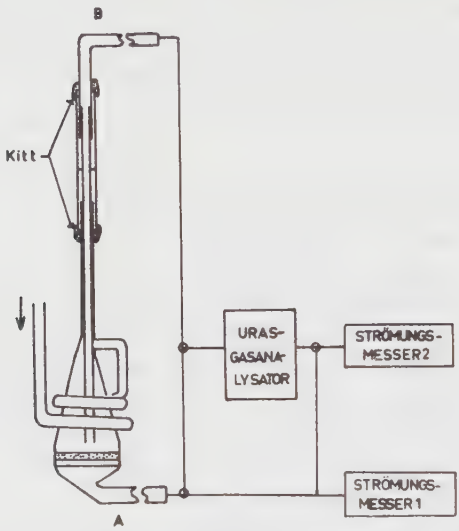


Abb. 5 Experimentelle Bestimmung der Rückdiffusion

Die Messungen erfolgten in der Weise, daß zunächst die Ammoniakkonzentration im durchströmenden Gas bestimmt wurde. Dazu wurde der Ausgang A mit dem URAS-Gasanalysator und mit dem Strömungsmesser 1 verbunden. Unter Beibehaltung derselben Strömungsgeschwindigkeit am Ausgang A wurde anschließend die Ammoniakkonzentration am Ausgang B bestimmt.

Die Strömungsgeschwindigkeiten am Ausgang A variierten zwischen 2, 3 und 16,1 l/h und am Ausgang B zwischen 0,3 und 0,7 l/h. Die Messungen wurden bei drei Temperaturen (300, 350 und 400°C) durchgeführt. Bei noch höherer Temperatur wurde Sinterung und damit Aktivitätsveränderung während der Messung beobachtet; eine geringere Temperatur als 300°C war durch die hierbei zu erwartende Ungenauigkeit der Ammoniakkonzentrationsbestimmung ausgeschlossen.

Die Ergebnisse (siehe Abb. 6a - e) können mit folgenden Überlegungen analysiert werden. Im freien Raum vor dem Katalysator stellt sich ein stationärer Zustand konstanter Ammoniakkonzentration ein, der durch die lineare Strömungsgeschwindigkeit V_g des frisch zugeführten Gases in der einen Richtung und durch die Diffusion des am Katalysator gebildeten Ammoniaks in der anderen Richtung bestimmt ist.

Im stationären Fall ist die Differentialgleichung (11)[39] gleich Null

$$D \frac{d^2c}{dl^2} - V_g \frac{dc}{dl} = 0 \qquad (11)$$

mit c = Konzentration des betrachteten Gases (hier Ammoniak)
l = Entferung vom Katalysatorbettanfang
D = Diffusionskoeffizient

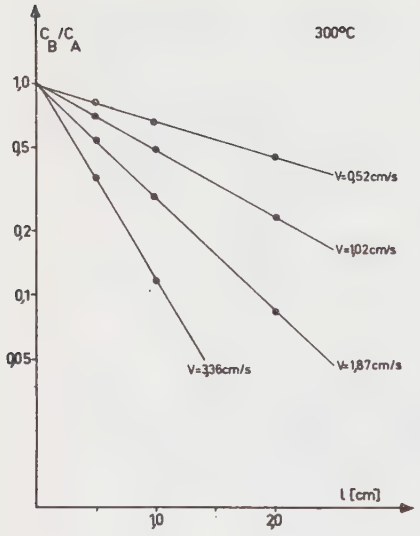
Die Lösung dieser Gleichung lautet

$$c = A_1 \cdot \exp\left(\frac{V_g}{D} l\right) + A_2 \qquad (12)$$

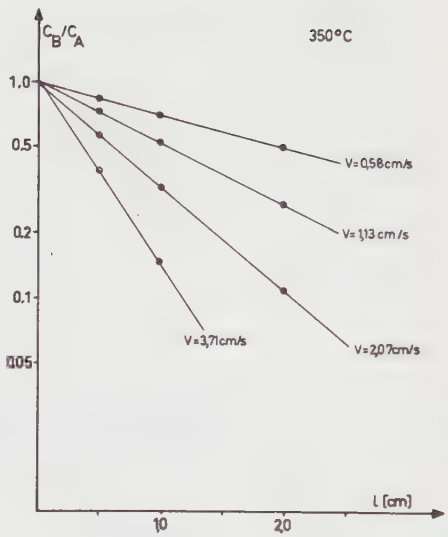
Die Integrationskonstante A_2 ist gegeben durch die Konzentration bei $l = -\infty$ (Entfernungen vor dem Katalysator negativ gerechnet), also $c = c_{anf}$ (Anfangskonzentration). Diese Konzentration war $c_{anf} = 0$, da bei allen Versuchen reines Synthesegas ($N_2/H_2 = 1/3$) verwendet wurde. Die Integrationskonstante A_1 ergibt sich aus der Konzentration $c = c_o$ an der Stelle $l = 0$ (Katalysatorbettanfang). Die Konzentration c_o ändert sich aber bei Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit. Da außerdem die Konzentration c_o am Katalysatorbettanfang nicht direkt bestimmt werden konnte, wurde zur Auswertung der Meßergebnisse der Logarithmus des Verhältnisses der Konzentration am Ausgang B zur Konzentration am Ausgang A aufgetragen.
Es wird also $c_o = c_A$ gesetzt.

$$\ln \frac{c_B}{c_A} = \frac{V_g \cdot l}{D} \qquad (13)$$

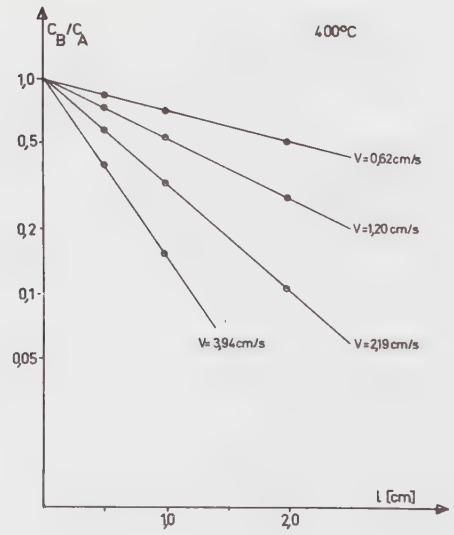
Diese Gleichung erlaubt die Auswertung nach zwei Variablen, entweder eine Auftragung $\ln c_B/c_A$ gegen die Strömungsge-



6a

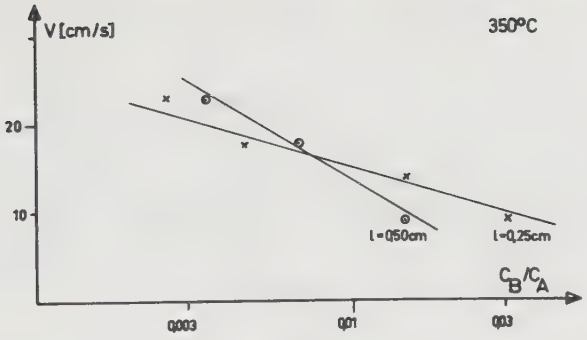


6b

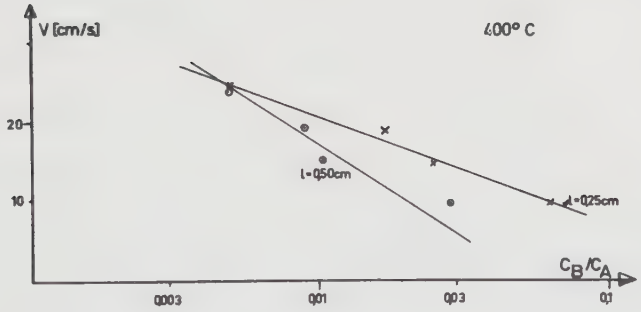


6c

Abb. 6 Vergleich der Ammoniakkonzentration vor und hinter dem Katalysator



6d



6e

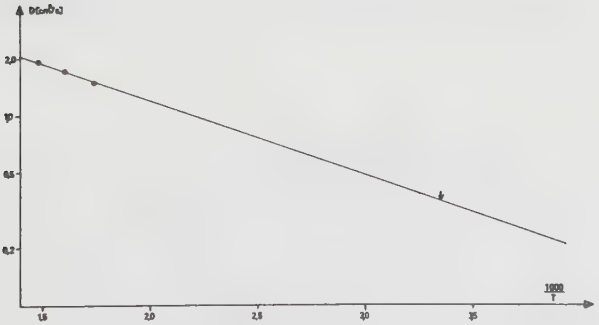


Abb. 7 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur

schwindigkeit oder gegen die Entfernung vom Katalysatorbettanfang.

An Hand der Abbildungen 6a - c soll nur die zweite Auftragung diskutiert werden. Die Linearität in der halblogarithmischen Auftragung ist bei allen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten zu finden. Daraus kann geschlossen werden, daß mit Hilfe der Diffusion das Auftreten von Ammoniak vor dem Katalysator zufriedenstellend erklärt werden kann. Aus der Steigung der Geraden können die Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

Weiterhin kann aus dieser Auftragung entnommen werden, daß die Geraden die Ordinate meist in dem Punkt $c_B/c_A = 1,0$ schneiden. Das bedeutet, daß die Konzentration am Eingang des Katalysators gleich der Konzentration am Ausgang ist, d. h. also, die oben gemachte Annahme $c_o = c_A$ ist gerechtfertigt.

Geringe Abweichungen sind auf die Genauigkeit der Bestimmung des Abstandes zwischen dem Katalysator und dem Ausgang B zurückzuführen. Der Abstand wurde nur außerhalb des Gefäßes mit einer Schublehre bestimmt. Außerdem sei darauf hingewiesen, daß die Katalysatorschicht keine glatte sondern eine durch die Größe der einzelnen Katalysatorkörner gegebene rauhe Oberfläche besitzt.

Die mit dieser Methode ermittelten Diffusionskoeffizienten für Ammoniak in dem verwendeten Synthesegas sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Diffusionskoeffizienten

T [°C]	D [cm^2/s]
300	1,49
350	1,71
400	1,91

Die graphische Extrapolation (Abb. 7) der Arrheniusauftragung ergibt für 25°C einen Wert D = 0,36 cm^2/s, der von dem Literaturwert[40] D = 0,41 cm^2/s um etwa 10 % abweicht. Aus der Steigung der Arrheniusschen Geraden läßt sich eine Aktivierungsenergie von 1,88 kcal/Mol berechnen.

Die Auswertung nach der Arrheniusschen Gleichung kann natürlich nur eine Annäherung sein. Theoretisch[41,42] wurde folgende Beziehung abgeleitet.

(14) $$D \sim T^{3/2 + s}$$

Der Exponent s ist mit der Kraftkonstanten $\nu_{1,2}$ durch Gleichung (15) verbunden.

(15) $$s = \frac{2}{\nu_{1,2}^{-1}}$$

Daher sollte für starre elastische Kugeln mit $\nu_{1,2} = \infty$ s = 0 und damit $D \sim T^{3/2}$ sein. Für Moleküle der Maxwellschen Theorie ist s = 1/2 und daher $D \sim T^2$. Obwohl A n d r u s s o w[43] eine Abhängigkeit zwischen D und $T^{1,75}$ angibt, wird in dieser Arbeit experimentell bei den verwendeten hohen Temperaturen eine Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur proportional $T^{1,54}$ bestimmt. Diese Abweichung läßt sich dadurch erklären, daß sich bei geringen Konzentrationen die Diffusion besser durch ein Modell starrer Kugeln beschreiben läßt. Mit dem angegebenen Exponenten ($D \sim T^{1,54}$) würde sich der Diffusionskoeffizient bei 25°C zu D = 0,47 cm^2/s berechnen.

Die Ergebnisse der Abbildungen 6a - c wurden mit dem weiten Katalysatorgefäß erzielt. Entsprechend den Erwartungen war die Konzentration vor dem Katalysator im engen langen Katalysatorgefäß (Abb. 6d + e) wesentlich geringer. Außerdem konnte, um überhaupt meßbare Konzentrationen zu erhalten, der Abstand zwischen dem Katalysator und dem Ausgang B nur zwischen 0.25 und 0,5 cm variiert werden. Die Auswertung nach Gleichung (13) ergab keine sehr gute Linearität der Meßpunkte

in der halblogarithmischen Darstellung.

Es wurde vermutet, daß dieses Ergebnis auf die Unstetigkeit der Strömung im Katalysatorgefäß zurückzuführen ist. Der Übergang von einer laminaren Strömung in eine turbulente sollte zwar in freien unbegrenzten Systemen erst bei Strömungsbedingungen mit einer Reynoldschen Zahl Re = 1200 erfolgen. Die Reynoldsche Zahl ist definiert durch

(15a) $$Re = \frac{\varrho \cdot R \cdot u}{\eta}$$

mit ϱ = Dichte, R = Radius des Rohres, u = Strömungsgeschwindigkeit und η = Viskosität.

Da strömungsmäßig kein unbegrenztes System vorlag, wurde in einem Modellversuch die Strömung im Katalysatorgefäß auf Turbulenz überprüft.

Hierzu wurde nach Beendigung des Versuches und Ausbau des Gefäßes aus der Apparatur das Synthesegas durch Wasser ersetzt und das Rohr des Ausganges B mit gefärbtem Wasser gefüllt. An den aus dem Rohr heraustretenden Farbschlieren konnte die Strömung verfolgt werden.

Der Übergang zur turbulenten Strömung erfolgte im breiten Gefäß bei etwa 40 ml H_2O/min, im engen Gefäß bei 30 ml H_2O/min.

Tabelle 3

Vergleich der Strömungsbedingungen

	Grenze der Turbulenz im Modellversuch (H_2O)		normale Versuchsbedingungen (H_2, 300°C)	
	Gefäß A	Gefäß B	Gefäß A	Gefäß B
lineare Strömungsgeschwindigkeit	1,8 cm/s	0,16 cm/s	26 cm/s	3 cm/s
Reynoldsche Zahl	53	20	9,0	1,0

Der Vergleich der Reynoldschen Zahl Re des Modellversuches mit den Bedingungen der Ammoniaksynthese zeigt, daß man sich bei den kinetischen Messungen im engen Gefäß näher an der Grenze des turbulenten Bereiches befindet als im weiten Gefäß.+) Die Streuung der in den Abb. 6d und e gezeigten Messungen läßt sich also nicht auf eine turbulente Gasströmung zurückführen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß sie allein auf der geringen Genauigkeit der Bestimmung von c_B beruht.

Das Ergebnis der Experimente zur direkten Bestimmung der Rückdiffusion kann in folgende Punkte zusammengefaßt werden:

1) Im weiten Katalysatorgefäß (Durchmesser 24 mm) werden in einer Entfernung von 5 mm vom Katalysatorbettanfang in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit 35 - 85 % der Ammoniakkonzentration bestimmt, die am Katalysatorbettende gemessen wird.

2) Die Ammoniakkonzentration, die im Katalysator am Eingang des Reaktionsgefäßes selbst erwartet werden kann, liegt zwischen 95 und 100 % der am Katalysatorbettausgang bestimmten Ammoniakkonzentration.

3) Die kinetischen Messungen im engen Katalysatorgefäß (Durchmesser 6 mm) werden nicht durch Rückdiffusion beeinflußt.

3.4 Vergleich der Kinetik in einem engen und einem weiten Katalysatorgefäß mit und ohne Umpumpen des Synthesegases

Die durch die Rückdiffusionsmessungen erhaltenen Ergebnisse zeigten die Möglichkeit, mit Hilfe einer möglichst flachen Katalysatorschüttung einen gradientlosen Reaktor zu erhalten. Da in unserer Arbeitsgruppe die Kinetik der Ammoniaksynthese bisher nur im Integralreaktor überprüft worden war, mußte zu-

+) Um Mißverständnisse auszuschließen, muß darauf hingewiesen werden, daß die in diesen Gefäßen beobachtete Turbulenz zwar den Versuchen zur Bestimmung der Rückdiffusion entspricht, daß aber während der kinetischen Messungen der Ammoniaksynthese das Ableitungsrohr des Ausganges B entfällt und damit eine Störung der laminaren Strömung durch diese Unstetigkeitsstelle nicht auftreten kann.

nächst ein Vergleich der Kinetik im Differentialreaktor mit der im Integralreaktor durchgeführt werden. Um ideale Verhältnisse des Differentialreaktors zu erhalten, wurde eine gleichzeitige Überprüfung des Rückflußreaktors geplant, da die Kinetik dieses Reaktors von T e m k i n bisher nur mit Hilfe der Gleichung (4) ausgewertet wurde.

Für diese Versuche wurde ein kombiniertes enges und weites Katalysatorgefäß (Gefäß C der Abb. 2) verwendet. Der in der üblichen Art reduzierte Katalysator konnte somit, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, magnetisch in beide Katalysatorgefäße gebracht und gemessen werden.

Die Auswertung des Differentialreaktors erfolgte mit Hilfe der Gleichung (8) unter der für den Rückflußreaktor gültigen und schon oben erläuterten Bedingung, daß die Geschwindigkeit r dem Verhältnis P_{NH_3}/t bzw. x/t proportional ist.

Es kann also gesetzt werden

$$(16) \qquad \frac{x}{t} = k_1 \cdot \frac{P_{N_2}}{P_{NH_{3gl}}} \cdot \frac{1 - x^2}{(1 + ax)^2}$$

Umformung der Gleichung (16) führt zur Gleichung (16a),

$$(16a) \qquad \sqrt{\frac{t(1-x^2)}{x}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 \cdot \frac{P_{N_2}}{P_{NH_{3gl}}}}} + \frac{a\,x}{\sqrt{k_1 \cdot \frac{P_{N_2}}{P_{NH_{3gl}}}}}$$

die eine Gerade darstellt mit $\sqrt{\frac{t(1 - x^2)}{x}}$ als Ordinate und x als Abszisse. Aus dem Ordinatenabschnitt läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und damit aus der Steigung der Geraden die Adsorptionsgleichgewichtskonstante bestimmen. Zur Auswertung der Meßergebnisse wurde nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates das Programm ASH 7 für die elektronische Rechenmaschine ICT 1900 verwendet (Liste und Flußschema im Anhang). Hiermit konnten die Messungen schnell und von subjektiven Einflüssen unabhängig ausgewertet werden.

Mit dem Katalysator 15,1 wurden kinetische Messungen im Temperaturbereich von 275 bis 350°C durchgeführt, mit denen die Kinetik im Integralreaktor mit der im Differentialreaktor verglichen werden sollte. Hierzu wurden im langen engen sowie im flachen weiten Katalysatorbett die Ammoniakausbeuten zunächst in der üblichen Weise als Funktion von t bestimmt. Im Anschluß daran wurden die Meßreihen mit eingeschalteter Pumpe wiederholt.

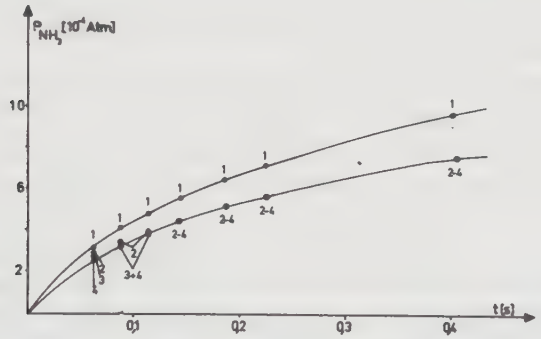


Abb. 8 Vergleich der Ammoniakausbeuten bei 275°C

1 = enges Bett ohne Umpumpen
2 = enges Bett mit Umpumpen
3 = weites Bett ohne Umpumpen
4 = weites Bett mit Umpumpen

Wie die Abb. 8 zeigt, ist die Ammoniakausbeute im Integralreaktor (eng, ohne Umpumpen) bei 275°C sowie bei den anderen gemessenen Temperaturen bei gleicher Kontaktzeit der Meßreihen am größten. Im weiten Katalysatorbett wird bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 14 l/h (t = 0,09 s) mit und ohne Umpumpen die gleiche Ausbeute bestimmt. Ebenso stimmt die Ammoniakausbeute im langen, engen Katalysatorgefäß beim Umpumpen bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 8 bis 10 l/h (t = 0,12 s) mit der in dem flachen, weiten Gefäß bestimmten Ammoniakkonzentration überein. Eine Abweichung vom idealen Differentialreaktor tritt bei kurzen Kontaktzeiten offenbar dadurch ein, daß die Rückdiffusionsgeschwindigkeit

in dem einen Fall und die Umpumpgeschwindigkeit im anderen nicht ausreicht, oberhalb bestimmter Strömungsgeschwindigkeiten (s. o.) den Gradienten der Ammoniakkonzentration über die gesamte Katalysatorlänge zu beseitigen. Es ist daher anzunehmen, daß bei einer weiteren Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit (über 10 bzw. 14 l/h hinaus, s. o.) in jeder Meßreihe die Ammoniakausbeuten des Integralreaktors gemessen werden. Es ist somit nur sinnvoll, das weite flache Katalysatorgefäß ohne Umpumpen bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von 14 l/h (entsprechend 0,09 s) differentiell nach Gleichung (16) auszuwerten.
Für die Auswertung der kinetischen Messungen können somit zwei Grenzfälle betrachtet werden:
1) Die kinetischen Messungen, die ohne Umpumpen im langen, engen Katalysatorgefäß durchgeführt wurden, können mit der integralen Form der Gleichung von O z a k i , T a y l o r und B o u d a r t (Gleichung (9)) ausgewertet werden.
2) Die Messungen im flachen Katalysatorgefäß mit Umpumpen bzw. auch die Messungen im flachen Katalysatorgefäß ohne Umpumpen bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von 14 l/h können, wie es auch im weiteren Verlauf der Untersuchungen geschah, differentiell mit Hilfe der Gleichung (16) ausgewertet werden.

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten nach der Arrheniusgleichung ergab für den Differentialreaktor eine Aktivierungsenergie von 28,4 kcal/Mol (Abb. 10) bzw. für den Integralreaktor eine Aktivierungsenergie von 24,9 kcal/Mol (Abb. 9).

Da bei den ersten Vergiftungsversuchen (siehe Abschnitt 4.3) eine Erhöhung der Aktivierungsenergie in Gegenwart eines bestimmten Wasserpartialdruckes festgestellt wurde, konnte bei diesen Versuchen eine Vergiftung durch Wasser oder Sauerstoff vermutet werden. Die gesamte Apparatur wurde ohne Erfolg auf Undichtigkeiten überprüft. Außerdem wurde ein großer Teil der Leitungen und auch die Pumpe ausgeheizt (etwa 200°C), um eventuell an den Glaswänden absorbiertes Wasser zu entfernen.

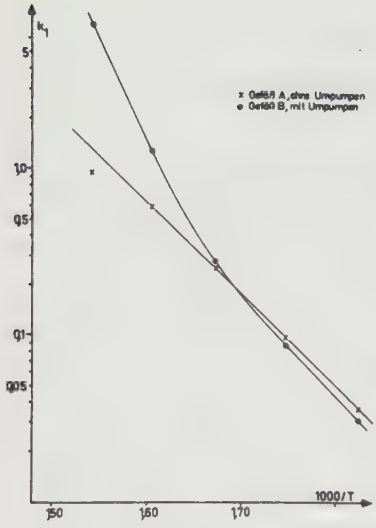


Abb. 9 Temperaturabhängigkeit von k_1 nach Gleichung (9)

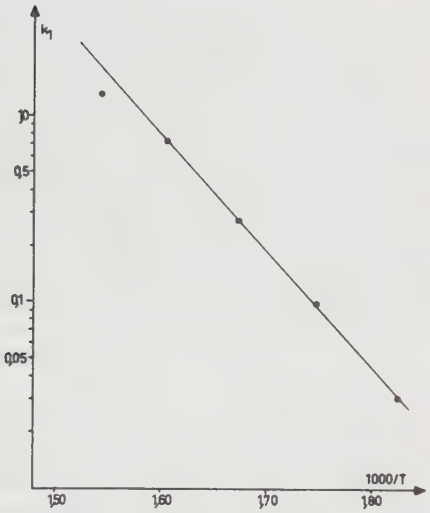


Abb. 10 Temperaturabhängigkeit von k_1 nach Gleichung (16) für Gefäß B mit Umpumpen

Die Aktivierungsenergie von 28,5 kcal/Mol wurde in der folgenden Meßreihe sowie auch an anderen Katalysatoren im Differentialreaktor bestätigt, insbesondere auch dann, wenn eine vorangegangene Messung im Integralreaktor bei einer Auswertung nach Gleichung (9) eine niedrigere Aktivierungsenergie zeigte (siehe Tabelle 4). Die Erhöhung der Aktivierungsenergie ist also nicht durch eine reversible Vergiftung bedingt, sondern beruht auf einem grundsätzlichen Unterschied der kinetischen Messungen.

Tabelle 4

Vergleich der Aktivierungsenergie eines Katalysators in Gefäß A mit der Aktivierungsenergie desselben Katalysators in Gefäß B

Meßreihe	Aktivierungsenergie [kcal/Mol]	
	Gefäß A nach Gleichung (9) ausgewertet	Gefäß B nach Gleichung (16) ausgewertet
15,3 /1	24,4	
/2	24,2	
/3		28,8
/4		28,7
16,1 /8	23,3	
/9		27,3
/10		28,4

Gleichzeitig stellte sich nämlich heraus, daß die Konstante a eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit besitzt, wenn sie im Integral- oder im Differentialreaktor bestimmt und nach der entsprechenden Gleichung ausgewertet wird. Im Integralreaktor hat sie im betrachteten Temperaturbereich eine Temperaturabhängigkeit von etwa 8 kcal/Mol, im Differentialreaktor dagegen nur eine Wärmetönung von etwa 4 kcal/Mol. Der temperaturabhängige Teil der Geschwindigkeit der Ammoniakbildung wird im Integralreaktor und im Differentialreaktor durch die entsprechende Auswertung offenbar unterschiedlich zwischen der Aktivierungsenergie und der Adsorptionswärme aufgeteilt. Formal wird bei der differentiellen Auswertung die Reaktionshemmung (höhere Aktivierungsenergie) durch eine geringere Wärmetönung des nachfolgenden Gleichgewichts (s. Gleichung (7a)) ausgeglichen. Obwohl somit zur Zeit noch nicht völlig geklärt ist, welche reale Bedeutung die beobachteten Adsorptionswärmen und die Aktivierungsenergien haben, können die gewonnenen Werte der Aktivierungsenergie trotzdem als Richtwerte betrachtet werden.

Es soll aber noch auf eine weitere Beobachtung hingewiesen werden, die der Abb. 9 zu entnehmen ist. Während bei der Auswertung nach Gleichung (9) für das lange Katalysatorbett eine normale Aktivierungsenergie von 24,9 kcal/Mol ermittelt wurde, biegt die Arrheniusgerade für das weite Katalysatorgefäß (ebenfalls integrale Auswertung) zwischen 325 und 350°C zu höheren Werten ab. Dieser Effekt war früher einerseits einem anderen Reaktionsmechanismus mit einer höheren Aktivierungsenergie zugeschrieben worden. Andererseits wurde, besonders in Verbindung mit der gleichzeitigen starken Erhöhung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten a vermutet[13], daß durch die Rückdiffusion im flachen Katalysatorgefäß die Ammoniakkonzentration am Katalysator stark erhöht wird und damit die Bedekkung mit aktivem Stickstoff zunimmt.

Die letzte Erklärung ist offensichtlich die richtige, da sie die geringere Krümmung der Auftragung des Ammoniakdruckes gegen die Kontaktzeit des Differentialreaktors als starke Verlangsamung der Ammoniaksynthese deutet (Abb. 8). Vom Standpunkt der jetzigen Messungen aber kann die flache Katalysatorschüttung nur mit Hilfe der Gleichung (16) ausgewertet werden.

Durch die geschilderten Versuche konnte gezeigt werden, daß bis zu einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,9 cm/s in der flachen Katalysatorschicht die vorhandene Rückdiffusion ausreicht, diesen Reaktor als Differentialreaktor auszuwerten.

3.5 Auswertung der Ammoniakbildungsgeschwindigkeit im Differentialreaktor unter Annahme einer molekularen Adsorption des Stickstoffs

Die Untersuchungen der Feldionisations-Massenspektrometrie des Ammoniaks sowie der Gasgemische Stickstoff-Wasserstoff an Eisen zeigten, daß Stickstoff in den analysierten Molekülen der Oberfläche nur in molekularer Form nachgewiesen werden kann (S c h m i d t[44]). Dieses Ergebnis und ähnliche von S h v a c h k o et al.[45] können, übertragen auf die Ammo-

niaksynthese, bedeuten, daß die nichtdissoziative Chemisorption des Stickstoffs der erste Schritt der Ammoniaksynthese ist. Von B r i l l [46] wurde daraufhin eine Geschwindigkeitsgleichung für die Ammoniaksynthese abgeleitet, die davon ausgeht, daß der Stickstoff molekular an einem Adsorptionsplatz der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird.

Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Ammoniakausbeuten von der Kontaktzeit ebenso befriedigend wie die Gleichung von O z a k i, T a y l o r und B o u d a r t [3]. Die Arrheniussche Gleichung wird von den aus dieser Gleichung berechneten Geschwindigkeitskonstanten ebenfalls befriedigend erfüllt. Für den Integralreaktor ergab sich eine Aktivierungsenergie von etwa 20 kcal/Mol. Für den Differentialreaktor läßt sich die Gleichung am besten in der im folgenden entwickelten Form überprüfen.

$$(17) \qquad \frac{dP_{NH_3}}{dt} = k_1' \cdot P_{N_2} \,(\, 1 - \Theta) - k_2' \Theta$$

$$\text{mit} \qquad \Theta = \frac{a' \cdot x^2}{1 + a' \cdot x^2}$$

$$\text{Für den Fall} \quad \frac{dP_{NH_3}}{dt} = 0 \quad \text{ist} \quad k_2' = \frac{k_1' \cdot P_{N_2}}{a'}$$

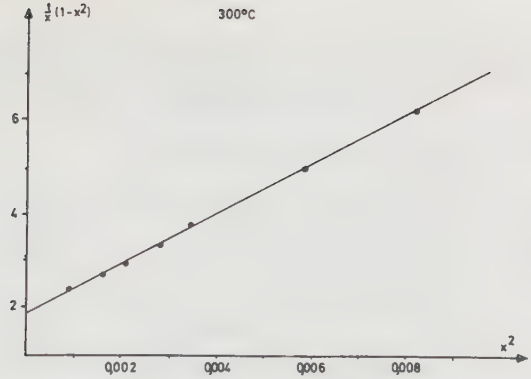
damit ergibt sich

$$(17a) \qquad \frac{x}{t} = k_1' \cdot \frac{P_{N_2}}{P_{NH_{3gl}}} \cdot \frac{1 - x^2}{1 + a' \cdot x^2}$$

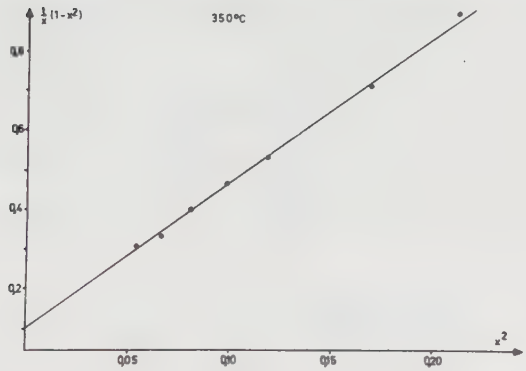
Diese Gleichung (17a) kann am besten in der Form der Gleichung (17b)

$$(17b) \qquad \frac{t}{x}(1-x^2) = \frac{P_{NH_{3gl}}}{k_1' \cdot P_{N_2}} + \frac{a' \cdot P_{NH_{3gl}}}{k_1' \cdot P_{N_2}} \cdot x^2$$

überprüft werden, wenn $\frac{t}{x}\,(1-x^2)$ gegen x^2 aufgetragen wird. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit der Ammoniakausbeuten von der Kontaktzeit sehr gut mit dieser Gleichung beschrieben werden kann (Abb. 11a + b). Die Arrheniussche Gleichung wird



a



b

Abb. 11a,b Auswertung der Ammoniaksynthese nach Gleichung (17b)

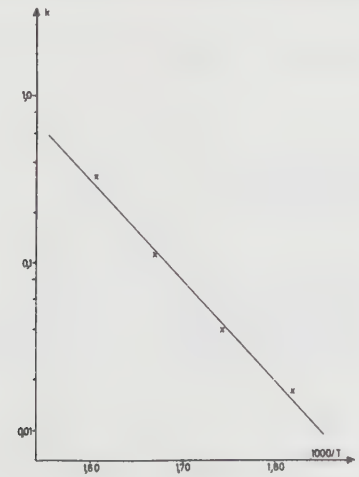


Abb. 11c

Temperaturabhängigkeit von k_1' nach Gleichung (17c)

auch von den aus dieser Gleichung berechneten Geschwindigkeitskonstanten befriedigend erfüllt. Es läßt sich eine Ausgleichsgerade durch die Punkte des Arrheniusdiagramms legen, die eine Aktivierungsenergie von 27,0 kcal/Mol ergibt.

Diese Auswertung zeigt, daß die Ammoniaksynthese sich auch mit einer Geschwindigkeitsgleichung beschreiben läßt, die von einer molekularen Adsorption des Stickstoffs an der Eisenoberfläche ausgeht. Es kann somit aus den kinetischen Messungen nicht entschieden werden, welcher Mechanismus vorherrscht. Für die Fragestellung dieser Arbeit, nämlich ob die Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption durch eine homogene partielle Vergiftung verändert wird oder nicht, ist eine Entscheidung über die Form der Adsorption (atomar oder molekular) zunächst unerheblich. Daher wurde die Ammoniaksynthese bei den weiteren Messungen wie auch bei den bisherigen Vergiftungsversuchen [4,11,13] nach Gleichungen ausgewertet, die von der Ableitung von Ozaki,Taylor und Boudart ausgehen.

4.0 Vergiftungsversuche bei konstantem Wasserdampfpartialdruck im Integralreaktor

4.1 Kinetik der Ammoniaksynthese in Gegenwart eines konstanten Wasserdampfpartialdruckes

Zunächst soll der Fall betrachtet werden, daß durch die Zugabe eines konstanten Wasserdampfpartialdruckes eine konkurrierende, d. h. verdrängende Adsorption an der Katalysatoroberfläche im Sinne der Gleichung (1) eintritt. Für diesen Fall leitete T e m k i n[20] unter Zugrundelegung derselben linearen Änderung der Adsorptionswärme vom Bedeckungsgrad für Sauerstoff wie für Stickstoff folgende Gleichung ab

$$\frac{dP_{NH_3}}{dt} = \frac{k_1^T P_{N_2} - k_2^T \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}}{\left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} + C\,\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^{\alpha}} \tag{18}$$

Diese Gleichung geht für den Fall $P_{H_2O} = 0$ in die Gleichung (5) über. Umformung der Gleichung (18) mit $\alpha = 0{,}5$ ergibt

$$k = P^{0,5}\,\frac{1}{t}\int_0^x \frac{\left(x^2 + \frac{0{,}75^2\,C\,P_{H_2O}}{z_{gl}^2}\right)^{0,5}}{1 - x^2}\,dx \qquad \text{für } P_{H_2}:P_{N_2}=3 \tag{19}$$

z_{gl} = Molenbruch des Ammoniaks im Gleichgewicht.

Die Integration der Gleichung (19) mit $A = \frac{0{,}75^2 \cdot C \cdot P_{H_2O}}{z_{gl}^2}$ ergibt den schwer zu diskutierenden und auszuwertenden Ausdruck

$$k = P^{0,5}\,\frac{1}{t}\left[-\frac{A+1}{2\sqrt{A+1}}\cdot \ln\frac{-2x^2-2x\sqrt{x^2+A}+2\sqrt{A+1}+2}{2x^2+2x\sqrt{x^2+A}+2\sqrt{A+1}-2}\right.$$

$$\left. -\frac{1}{2}\ln\left(x+\sqrt{x^2+A}\right)^2 + \frac{A+1}{2\sqrt{A+1}}\ln\frac{2\sqrt{A+1}+2}{2\sqrt{A+1}-2} + \frac{1}{2}\ln A\right] \tag{20}$$

S m i r n o v[22] betrachtet daher zwei Grenzfälle

1) Bei A = 0, d. h. bei $P_{H_2O} = 0$, geht diese Gleichung in die vergiftungsfreie Reaktionsgeschwindigkeit über

$$(21) \qquad k_\alpha = -\frac{1}{2} P^{0.5} \cdot \frac{1}{t} \ln (1-x^2)$$

2) Bei starker Vergiftung ($A \gg x^2$) läßt sich Gleichung (19) integrieren zu

$$(22) \qquad k_\beta = \frac{0.75 \cdot P^{0.5} \cdot C^{0.5} \cdot P_{H_2O}^{0.5}}{t \cdot z_{gl}} \cdot \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x}$$

Die Gleichung (20) kann in einem weiten Bereich angenähert werden durch folgende Beziehung

$$(23) \qquad \tilde{k} = \sqrt{k_\alpha^2 + k_\beta^2}$$

Die durch diese Gleichung bestimmte Geschwindigkeitskonstante weicht bei Werten von $x \ll 0{,}85$ von der nach Gleichung (20) berechneten nach Aussage des Autors um nicht mehr als 3 % ab.

Andererseits geht eine Ableitung der Reaktionsgleichung für eine homogene Oberfläche davon aus, daß die für die Adsorption zur Verfügung stehende freie Oberfläche gegeben ist durch

$$(24) \qquad \theta_f = 1 - \theta_N - \theta_O$$

θ_N = Bedeckungsgrad mit Stickstoff, θ_O = Bedeckungsgrad mit Wasser bzw. mit Sauerstoff

Die Adsorptionsisotherme für Wasser berechnet sich aus der Gleichgewichtsbedingung

$$(25) \qquad \vec{k}_{H_2O} \cdot P_{H_2O} (1 - \theta_N - \theta_O) = \overleftarrow{k}_{H_2O} \cdot \theta_O$$

$$(26) \qquad \text{zu} \qquad \theta_O = \frac{by\,(1 - \theta_N)}{by + 1}$$

mit $y = P_{H_2O}$, $b = \vec{k}/\overleftarrow{k}$ = Adsorptionsgleichgewichtskonstante

Für den Bedeckungsgrad mit Stickstoff gilt der analoge Ansatz

$$(27) \qquad \vec{k}_N \cdot P_{N_2} (1 - \theta_N - \theta_O)^2 = \overleftarrow{k}_N \cdot \theta_N^2$$

Mit $a^* = \sqrt{\frac{\vec{k}_N}{\overleftarrow{k}_N}}$ = Adsorptionsgleichgewichtskonstante für Stickstoff und

$$x^* = \sqrt{P_{N_2}} \qquad \text{folgt}$$

$$(28) \qquad \theta_N = \frac{a^* \cdot x^*}{1 + a^* \cdot x^* + by} \qquad \text{und} \qquad (29) \quad \theta_O = \frac{by}{1 + a^* \cdot x^* + by}$$

Berücksichtigt man diese Definitionen für die Bedeckungsgrade gegenüber den in den Gleichungen (8) und (9) gemachten Voraussetzungen, so gelangt man zu folgender Differentialgleichung

$$(30) \qquad P_{NH_3 gl} \frac{dx}{dt} = k_{1,0} \cdot P_{N_2} \frac{1 - x^2}{(1 + a_o x + by)^2}$$

Die Integration dieser Differentialgleichung führt zu Gleichung (31), die sich von der Gleichung (9) nur wenig unterscheidet.

$$(31) \qquad \frac{k_{1,0}}{(1+by)^2} = \frac{P_{NH_3 gl}}{P_{N_2} \cdot t} \left[\left(1 + \frac{a_o^2}{(1+by)^2}\right) \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} - \frac{a_o}{(1+by)} \ln (1-x^2) - \frac{a_o^2 x}{(1+by)^2} \right]$$

Es wurden nur gesetzt

$$(32) \qquad k_1 = \frac{k_{1,0}}{(1+by)^2} \qquad \text{und} \qquad (33) \qquad a = \frac{a_o}{(1+by)}$$

Es ist also im Vergiftungsfall eine Abnahme der Konstanten der Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs und eine Verringerung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten a zu erwarten.

Die Gleichungen (31) und (23) bilden den Ausgangspunkt für die im Integralreaktor zu bestimmende Kinetik der Ammoniaksynthese bei konstantem Wasserdampfpartialdruck.

An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, daß S u h r m a n n et al.[47] bei der Adsorption von Wasser an Nickelfilmen schon bei Zimmertemperatur die Zersetzung des Wassermoleküls beobachtet haben. Es ist daher zu erwarten, daß an der Katalysatoroberfläche nicht Wasser, sondern Sauerstoff (atomar oder molekular) in ionisierter Form oder eventuell auch in der Form eines Radikals vorliegt. Da jedoch dieser Sauerstoff bei dem angewendeten großen Wasserstoffüberschuß die Katalysatoroberfläche nur als Wasser verläßt, wird im folgenden u.a. auch von der Wasserbedeckung oder vom Wasserbedeckungsgrad gesprochen.

4.2 Vergiftung mit sehr hoher Wasserkonzentration

Bevor mit den eigentlichen Wasservergiftungsversuchen begonnen werden konnte, mußte sichergestellt werden, daß durch die Wasseradsorption und die anschließende Reduktion keine bleibenden, also irreversiblen Veränderungen am Katalysator eintraten, die seine Aktivierungsenergie veränderten. Mit diesem Effekt mußte gerechnet werden, da bekannt ist, daß die Gegenwart von Wasser die Sinterung des Katalysators beschleunigt.[24] Es wäre durchaus denkbar, daß durch die wasserbedingte Oberflächenverkleinerung z. B. andere Flächen am Katalysator ausgebildet werden, die eine andere Aktivität und damit eine andere Aktivierungsenergie besitzen als die des frisch reduzierten, oberflächenreichen Katalysators.

Für diesen Versuch wurden zwei Katalysatoren (Nr. 7,1 und 7,2) in langen engen Gefäßen (Form A der Abb. 2) in der üblichen Weise reduziert und kinetisch gemessen. Es ergaben sich folgende Aktivierungsenergien:

Katalysator Nr. 7,1	25,4 ($\pm$ 1,0) kcal/Mol
Katalysator Nr. 7,2	25,1 ($\pm$ 1,0) kcal/Mol

Diese Werte stimmen mit den von Z i m m e r m a n n[11] gemessenen Werten der Aktivierungsenergie unvergifteter Katalysatoren von $\Delta E_a = 24,5\ (\pm\ 1,5)$ kcal/Mol überein.

Im Anschluß an die kinetischen Messungen wurde der Katalysator Nr. 7,1 bei 375°C abwechselnd mit Wasser vergiftet und bei 400°C reduziert. Die in diesem Versuch angewendeten Giftmengen reichten zu einer vollständigen Vergiftung aus. Sie waren größer als bei den geplanten Versuchen, um mit Sicherheit eventuell auftretende Änderungen festzustellen.

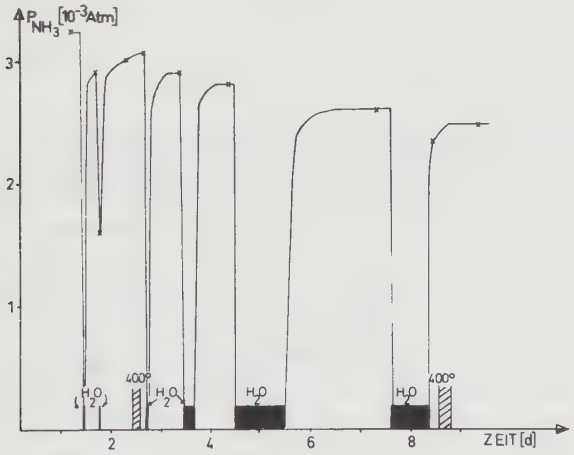


Abb. 12 Vergiftung des Katalysators 7,1
(T = 375°C)

Aus der Abbildung 12 ist die Wasserbehandlung ersichtlich. Die eingetragenen Ammoniakausbeuten wurden bei 375°C und einer Kontaktzeit von t = 0,081 s gemessen. Im Laufe einer Woche sank die Ammoniakausbeute auf 2/3 des ursprünglichen Wertes ab.

Nach einer anschließenden gründlichen Reduktion wurden beide Katalysatoren im Bereich von 275 bis 375°C kinetisch gemessen und folgende Aktivierungsenergien bestimmt:

Katalysator Nr. 7,1 25,7 ($\pm$ 1,0) kcal/Mol
Katalysator Nr. 7,2 24,9 ($\pm$ 1,0) kcal/Mol

Innerhalb der angegebenen Fehlergrenze blieb die Aktivierungsenergie also gleich. Die oxydativ bedingte Sinterung veränderte zwar die Anzahl der aktiven Zentren, wie es der Frequenzfaktor und die B.E.T. - Oberfläche zeigten, aber ihre Qualität blieb erhalten.

Tabelle 5

Katalysator	Frequenzfaktor	B.E.T. - Oberfläche
7,1	$1,1 \cdot 10^8$	0,93 m^2/g
7,2	$1,9 \cdot 10^8$	1,48 m^2/g

4.3 Ergebnisse der Vergiftung der Ammoniaksynthese im Integralreaktor bei konstantem Wasserdampfpartialdruck

Durch Vorversuche wurde der für diese Vergiftungsversuche notwendige Meßbereich eingegrenzt. Als höchste Temperatur wurden 375°C gewählt. Bei dieser Temperatur ist, wie eine Abschätzung ergeben hatte, noch nicht mit einer Diffusionshemmung zu rechnen[13]. Bei noch höheren Temperaturen ist dagegen die Ausbeute zumindest im unvergifteten Zustand schon so groß und damit zu nahe dem Gleichgewicht, daß die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichungen nicht mehr gelten (z. B. für Gleichung (18) wird $\alpha \neq 0,5$ bzw. für Gleichung (23) $x \geq 0,85$).

Als tiefste Temperatur wurden 325°C gewählt, da sich bei dieser Temperatur das Adsorptionsgleichgewicht für Wasser am Katalysator in noch für diese Messungen vertretbarer Zeit (etwa 3 Stunden) einstellte.

Die Wasserdampfpartialdrucke, die für diese Versuche in Frage kamen, waren dadurch eingegrenzt, daß bei der jeweiligen Temperatur der Vergiftungsgrad zwischen 20 und 80 % liegen sollte. Es wurden daher für jede Temperatur fünf Partial-

drucke gewählt, die aus der folgenden Aufstellung ersichtlich sind:

Tabelle 6

Übersicht über die verwendeten Wasserpartialdrucke

Temperatur des Sättigungsgefäßes	-80°C	-72,5°	-65°	-57,5°	-50°	-42,5°
H_2O-Partialdruck $\cdot 10^6$ Atm[26]	0,53	1,75	5,34	15,0	38,9	95,8
375 und 362,5°C	-	x	x	x	x	x
350, 337,5, 325°C	x	x	x	x	x	-

x = gemessen; - = nicht gemessen

Zur Kontrolle der Aktivität des Katalysators wurden drei kinetische Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Ammoniaksynthese im unvergifteten Zustand durchgeführt und zwar vor, während und nach den Vergiftungsversuchen. Es ergaben sich dabei folgende Werte: 24,8, 25,0 und 24,6 kcal/Mol mit einem Fehler von $\pm$ 1.0 kcal/Mol.

Da bei den hohen Temperaturen mit der stärksten Sinterung und damit größten irreversiblen Veränderung des Katalysators zu rechnen war, wurden die Messungen bei 375°C begonnen und auch bei dieser Temperatur die Reproduzierbarkeit der Einstellung des Vergiftungsgrades mit der geschilderten Anordnung überprüft. Dazu wurde an verschiedenen Tagen der gleiche Wasserdampfpartialdruck eingestellt und die Ammoniakausbeute gemessen. Die hierbei festgestellte Reproduzierbarkeit lag in der für die Ammoniakkonzentrationsbestimmung angegebenen Genauigkeit ($\pm$ 3 %).

Bei der Durchführung der Versuche wurden deutliche Hinweise auf die vermutete konkurrierende Adsorption von Ammoniak und Wasser beobachtet. Die Einstellung des stationären Zustandes nach der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit bei gleichbleibender Temperatur oberhalb 325°C erfolgt, wie schon T a u s t e r[26] beschrieb, am unvergifteten Katalysator innerhalb eines Zeitraumes von 5 bis 15 min. Diese Zeit wird

im wesentlichen durch das Füllen der im URAS befindlichen Meßküvette bedingt. Bei tiefen Temperaturen (250 bis 300°C) war zur Einstellung des stationären Zustandes eine längere Zeit notwendig, da die Adsorption des Stickstoffs bzw. die Desorption des Ammoniaks langsamer als das Füllen der URAS - Meßküvette erfolgte.

Bei der Zumischung eines für die partielle Vergiftung ausreichenden Wasserdampfpartialdruckes stellte sich der stationäre Zustand erheblich langsamer ein. Es waren zwischen 0,5 bis 3 Stunden erforderlich, um konstante Ammoniakausbeuten zu erhalten. Es kann hierbei zwischen einer schnellen und einer langsamen Konzentrationsänderung unterschieden werden.

Deutlich kann diese Änderung aus der Abbildung 13 entnommen

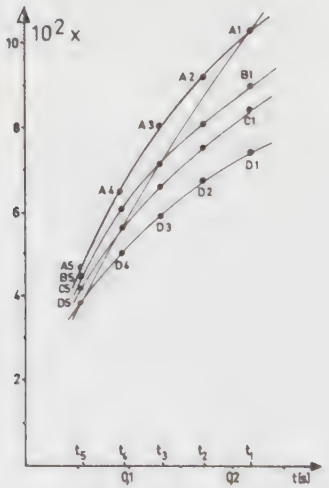


Abb. 13 Änderung der Ammoniakausbeute in Abhängigkeit vom stationären Zustand (T = 325°C)

werden. An den Punkten A_1, B_3, C_4 und D_5 hat der Katalysator den durch den Wasserdampfpartialdruck von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ Atm H_2O und die entsprechenden Kontaktzeiten gegebenen jeweiligen

stationären Zustand erreicht. Werden, ausgehend vom Punkt A_1, sehr schnell nacheinander im Abstand von etwa drei Minuten die den Kontaktzeiten t_2, t_3, t_4 und t_5 entsprechenden Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt, so erhält man (unter Vernachlässigung geringer Konzentrationsänderungen) die durch die Punkte A_2, A_3, A_4 und A_5 gegebenen Ammoniakausbeuten. Berücksichtigt man aber geringe Änderungen der Ammoniakausbeute, wartet man also das Einstellen des stationären Zustandes z. B. bei der Kontaktzeit t_3 = 0,132 s ab, so gelangt man zu dem Punkt B_3. Von diesem stationären Zustand aus können die Punkte B_1, B_2, B_4 und B_5 ebenfalls durch rasche Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden. Diese Ammoniakausbeuten sind geringer als die vom stationären Zustand A_1 aus bestimmten. Analog können die Punkte C_1 bis C_5 und D_1 bis D_5 erhalten werden. Aus dieser Darstellung ist eine Änderung der Wasserbedeckung des Katalysators zu entnehmen, obwohl der Partialdruck des Wassers in der Gasphase bei diesem Versuch konstant gehalten wurde. Dieser Effekt ist mit der oben erwähnten gegenseitigen Beeinflussung der Adsorption von Ammoniak und Wasser zu erklären.

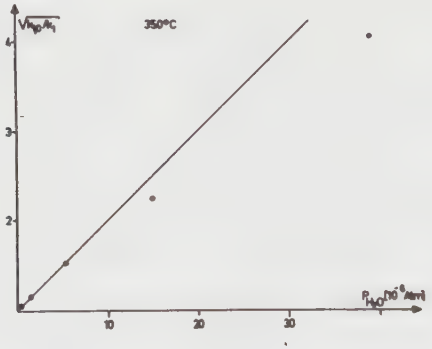
Die Auswertung der Vergiftungsversuche bei konstantem Wasserpartialdruck erfolgte zunächst nach der Gleichung (9). Die so bestimmten Konstanten sind noch nach den Gleichungen (32) und (33) vom Wasserdampfpartialdruck abhängig. Zur Ermittlung der in diesen Gleichungen enthaltenen Gleichgewichtskonstanten b für die Adsorption des Wassers können die durch Umformung der Gleichungen (32) und (33) erhaltenen Beziehungen (34a) und (34b) verwendet werden.

(34a) $\sqrt{\frac{k_{1,0}}{k_1}} = 1 + by$ (34b) $\frac{a_0}{a} = 1 + by$

Die graphischen Auftragungen der Konstanten $\sqrt{\frac{k_{1,0}}{k_1}}$ sowie $\frac{a_0}{a}$ gegen den Wasserdampfpartialdruck sollten danach Geraden mit der Steigung b ergeben. Wie die Abbildungen 14a und b zeigen, ist nur bei geringen Wasserdampfpartialdrucken eine

Linearität festzustellen. Bei hohen Partialdrucken weichen die Meßpunkte erheblich von den Geraden ab, d. h. also, für die Wasseradsorption gilt die Langmuirgleichung nicht.

a



b

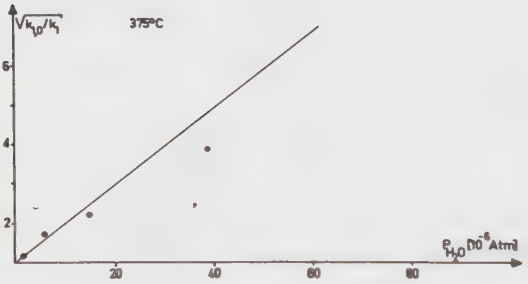


Abb. 14 Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten b für die Wasseradsorption

Dagegen zeigt die Arrheniusauftragung (Abb. 15) für die direkt nach Gleichung (9) berechneten, also ohne Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdruckes ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine recht gute Linearität. Die aus dieser Abbildung bestimmten Aktivierungsenergien steigen mit zunehmendem Wasserpartialdruck an. Dies ist auch zu erwarten, da bei gleichem Wasserdampfpartialdruck bei einer Temperaturerhöhung mit einer Verringerung des Wasserbedeckungsgrades und somit mit einer Zunahme der zur Stickstoffaktivierung fähigen

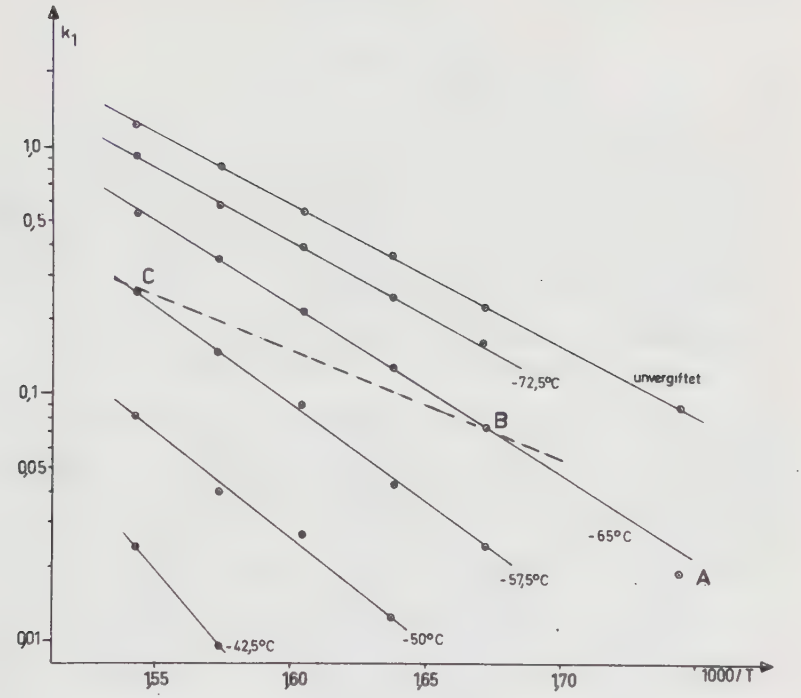


Abb. 15 Arrheniusdiagramm des bei konstantem Wasserpartialdruck vergifteten Katalysators

Oberfläche zu rechnen ist. Zur Bestätigung dieser Vermutung wird folgende Berechnung durchgeführt. Wird von der einfachen Annahme ausgegangen, daß durch die Wasseradsorption oder durch die Reaktion des Wassers ein Teil der Katalysatoroberfläche für die Ammoniaksynthese unwirksam wird, während der Rest unverändert bleibt, so kann diese blockierende Wirkung in Gleichung (17) durch den einfachen Ansatz

$$(35) \quad \frac{dP_{NH_3}}{dt} = k_1' \cdot P_{N_2} (1 - \Theta_N - \Theta_o) - k_2 \cdot \Theta_N$$

berücksichtigt werden. Die Integration dieser Gleichung lie-

fert mit der gleichen Definition von Θ_N wie in Abschnitt 3.5 die Gleichung (35a)

$$(35a)\quad k_1' \cdot (1 - \Theta_o) = \frac{P_{NH_3gl}}{P_{N_2} \cdot t} \left(\frac{a'+1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} - a'x\right)$$

Hiermit lassen sich für den unvergifteten Zustand ($\Theta_o = 0$) und die jeweiligen Temperaturen die entsprechenden Werte für k_1' und a' ermitteln. Mit den gleichen Konstanten und den Ammoniakausbeuten des vergifteten Katalysators können die entsprechenden Bedeckungsgrade Θ_o berechnet werden.

In der Tabelle 7 sind die Größen Θ_o für drei Temperaturen und drei Wasserdampfpartialdrucke zusammengefaßt.

Die Θ_o - Werte sind in roher Näherung befriedigend konstant, jedoch ist bei 300 und 325°C ein Trend erkennbar, der auf die oben gemachten Vereinfachungen zurückzuführen ist. Betrachtet man aber den Mittelwert von Θ_o, so ergeben sich folgende Werte:

A) 300°C P_{H_2O} : $5{,}34 \cdot 10^{-6}$ Atm $\Theta_{o\ mittel} = 0{,}47 \pm 0{,}08$

B) 325°C P_{H_2O} : $5{,}34 \cdot 10^{-6}$ Atm $\Theta_{o\ mittel} = 0{,}60 \pm 0{,}04$

C) 375°C P_{H_2O} : $15{,}0 \cdot 10^{-6}$ Atm $\Theta_{o\ mittel} = 0{,}64 \pm 0{,}04$

Eine Aktivierungsenergie bei annähernd gleichem Bedeckungsgrad könnte also dann erhalten werden, wenn die Punkte B und C in der Abbildung 15 miteinander verbunden werden. Die so erhaltene Gerade bringt eine Korrektur im richtigen Sinne. Damit ist nachgewiesen, daß der Anstieg der Arrheniusgeraden mit zunehmendem Wasserpartialdruck (Abb. 15) auf die Temperaturabhängigkeit des Bedeckungsgrades Θ_o zurückzuführen ist. Auf diese Frage wird in den folgenden Abschnitten noch ausführlich eingegangen.

Tabelle 7

Berechnung des Bedeckungsgrades θ_o aus Gleichung (35a)

300°C

unvergiftet		vergiftet mit $P_{H_2O} = 5{,}34 \cdot 10^{-6}$ Atm (A)		
t [s]	x	t [s]	x	θ_o
0,2258	0,0818	0,2261	0,0653	0,559
0,1778	0,0717	0,1782	0,0573	0,504
0,1354	0,0614	0,1365	0,0475	0,522
0,1099	0,0545	0,1119	0,0402	0,473
0,0854	0,0472	0,0869	0,0317	0,381
0,0605	0,0376	0,0614	0,0247	0,389
		0,0340	0,0140	0,473

$k_1 = 0{,}060$, $a = 131{,}7$

325°C

unvergiftet		vergiftet mit $P_{H_2O} = 5{,}34 \cdot 10^{-6}$ Atm (B)		
t [s]	x	t [s]	x	θ_o
0,2163	0,2129	0,2166	0,1293	0,639
0,1704	0,1938	0,1707	0,1132	0,627
0,1297	0,1717	0,1301	0,0982	0,614
0,1057	0,1531	0,1057	0,0832	0,611
0,0816	0,1333	0,0812	0,0656	0,631
0,0573	0,1096	0,0583	0,0561	0,565
0,0324	0,0775	0,0325	0,0373	0,560

$k_1 = 0{,}124$, $a = 89{,}54$

375°C

unvergiftet		vergiftet mit $P_{H_2O} = 15{,}0 \cdot 10^{-6}$ Atm (C)		
t [s]	x	t [s]	x	θ_o
0,2002	0,8012	0,2002	0,6213	0,601
0,1566	0,7657	0,1576	0,5586	0,619
0,1193	0,7154	0,1197	0,4849	0,642
0,0964	0,6615	0,0974	0,4250	0,668
0,0753	0,6068	0,0755	0,3640	0,682
0,0535	0,5324	0,0535	0,3064	0,665
0,0298	0,4078	0,0300	0,2206	0,633

$k_1 = 0{,}557$, $a = 11{,}34$

Es kann weiterhin vermutet werden, daß die in der Abbildung 15 gefundene Linearität des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur nur auf den geringen beobachteten Temperaturbereich von 50°C zurückzuführen ist. Es ist z. B. nicht zu erwarten, daß bei wesentlich höheren Temperaturen und einer linearen Extrapolation der Arrheniusgeraden vergiftete Katalysatoren größere Ammoniakausbeuten erzielen können als unvergiftete. Es ist vielmehr ein Abbildung 16 gemäßes Verhalten zu erwarten, nämlich eine allmähliche Annäherung des vergifteten Katalysators an den unvergifteten.

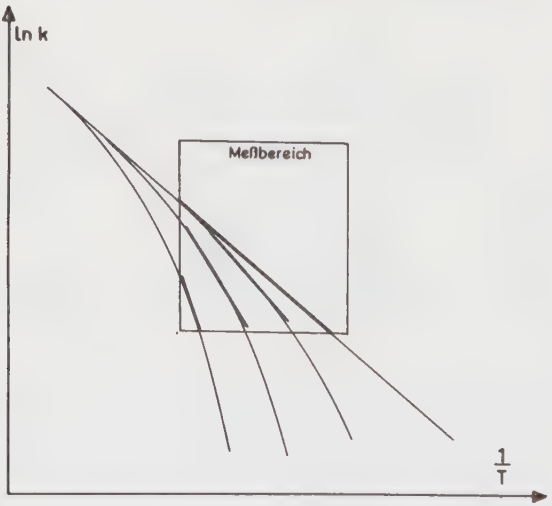


Abb. 16 Extrapolation der Abb. 15

Obwohl schon große Bedenken gegen die Anwendbarkeit der Temkinschen Isotherme für unvergiftete Katalysatoren bestanden, wurde die Gültigkeit der Gleichung (23) für eine Temperatur und mehrere Wasserdampfpartialdrucke überprüft. Die Tabelle 8 zeigt schon für die Geschwindigkeitskonstanten des unvergifteten Katalysators eine Änderung in Abhängigkeit von der

Tabelle 8

Auswertung der Vergiftungsergebnisse mit der Temkinschen Gleichung $\tilde{k} = \sqrt{k_\alpha^2 + k_\beta^2}$

$$k_\alpha = -\frac{1}{2} \cdot P^{0,5} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln(1-x^2)$$

$$k_\beta = \frac{0,75 \cdot P^{0,5} \cdot C^{0,5} \cdot P_{H_2O}^{0,5}}{t \quad z_{gl}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{1+x}{1-x} = (r \cdot P_{H_2O} \cdot C)^{0,5}$$

$$C = \frac{\tilde{k}^2 - k_\alpha^2}{r \cdot P_{H_2O}}$$

$T = 337,5^{\circ}C$

t [s]	x	k_α	r	C
unvergiftet				
0,2105	0,3415	0,2943		
0,1662	0,3096	0,3033		
0,1267	0,2745	0,3093		
0,1013	0,2451	0,3060		
0,0800	0,2189	0,3377		
0,0568	0,1825	0,3156		
0,0318	0,1339	0,2839		
vergiftet mit $P_{H_2O} = 1,75 \cdot 10^{-6}$ Atm				
0,2122	0,2862	0,2014	2,082	$7,40 \cdot 10^3$
0,1678	0,2581	0,2054	2,362	5,59
0,1275	0,2244	0,2028	2,687	4,40
0,1031	0,2010	0,2000	2,964	3,69
0,0801	0,1729	0,1895	3,270	3,25
0,0568	0,1430	0,1822	3,803	2,51
0,0317	0,1007	0,1599	4,779	1,78
vergiftet mit $P_{H_2O} = 5,34 \cdot 10^{-6}$ Atm				
0,2125	0,2277	0,1252	1,635	$5,68 \cdot 10^3$
0,1672	0,2041	0,1274	1,858	4,37
0,1273	0,1734	0,1200	2,066	3,61
0,1040	0,1512	0,1114	2,196	3,27
0,0967	0,1438	0,1082	2,247	3,15
0,0802	0,1288	0,1044	2,424	2,76
0,0569	0,1021	0,0919	2,698	2,27
0,0317	0,0709	0,0791	3,371	1,49
vergiftet mit $P_{H_2O} = 3,89 \cdot 10^{-5}$ Atm				
0,2122	0,0504	0,00599	0,357	$1,96 \cdot 10^3$
0,1672	0,0418	0,00526	0,374	1,77
0,1273	0,0341	0,00456	0,404	1,52
0,1025	0,0279	0,00381	0,406	1,51
0,0800	0,0218	0,00294	0,404	1,52
0,0568	0,0159	0,00220	0,418	1,43
0,0316	0,0091	0,00127	0,422	1,39

Strömungsgeschwindigkeit. Im Vergiftungsfall sollte nach der Theorie bei konstanter Temperatur für verschiedene Wasserdampfpartialdrucke die Konstante C für das Gleichgewicht (1) gleich bleiben. Diese Konstanz konnte aber, wie die Tabelle 8 zeigt, ebenfalls nicht gefunden werden, d. h. also, daß auch die Temkinsche Isotherme im Gegensatz zu den Literaturangaben die Wasseradsorption nicht richtig beschreibt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß experimentell die Änderung der Ammoniakbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck gut reproduzierbar bestimmt werden kann. Schwierigkeiten bestehen bei der mathematischen Formulierung des Zusammenhangs zwischen der Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs und dem Ammoniak- und Wasserdampfpartialdruck, der mit den gegebenen Gleichungen nicht ausreichend beschrieben werden kann, da drei Konstanten, wie oben erläutert, gleichzeitig bestimmt werden müssen.

Die anschließenden Vergiftungsversuche wurden, damit bei den weiteren Messungen auf eine Integration verzichtet und somit die Auswertung vereinfacht werden kann, im Differentialreaktor durchgeführt. Es sollte dann außerdem bei einer derartigen differentiellen Meßmethodik möglich sein, den Bedeckungsgrad mit aktivem Stickstoff sowie mit Sauerstoff direkt zu bestimmen, wenn die den Katalysator bedeckende Oberflächenspezies durch Reduktion mit reinem Wasserstoff quantitativ erfaßt werden kann. Eine derartige Bestimmung wäre in einem Integralreaktor nicht sinnvoll, da hier nur ein durchschnittlicher Bedeckungsgrad, der über die gesamte Katalysatorlänge gemittelt ist, bestimmt werden könnte.

5.0 Kinetik der Ammoniaksynthese bei konstantem Sauerstoffbedeckungsgrad

In dem Rückdiffusionsreaktor, der in Abschnitt 3.3 überprüft wurde, trat kein Gradient über die Katalysatorlänge auf. Diese Tatsache ermöglicht es, die Kinetik der Ammoniaksynthese bei einem definierten konstanten Sauerstoffbedeckungsgrad zu bestimmen.

Bei den Vergiftungsversuchen im Integralreaktor wurde bei der Erhöhung der Ammoniakkonzentration in der Gasphase eine Verdrängung des adsorbierten Sauerstoffs festgestellt. Diese erfolgte um so schneller, je höher die Temperatur des Katalysators und um so stärker, je höher der Ammoniakpartialdruck war. Es lag daher nahe, einen bei hoher Temperatur eingestellten Wasserdeckungsgrad ohne weitere Wasserzufuhr bei tiefer Temperatur aufrecht zu erhalten, da infolge der Temperaturerniedrigung der Verdrängungsvorgang verlangsamt wird. Die Voraussetzung hierfür ist selbstverständlich, daß die Messungen bei so tiefer Temperatur durchgeführt werden, daß keine Reduktion des absorbierten Sauerstoffs eintritt.

In dieser Meßreihe wurde daher der Katalysator bei 350°C teilweise vergiftet. Hatte sich am Katalysator der stationäre Zustand eingestellt, dann wurde die weitere Wasserdampfzufuhr unterbrochen, die Temperatur des Katalysators durch Entfernen des Metallbades sehr schnell erniedrigt und anschließend die Kinetik in dem Temperaturbereich von 225 bis 275°C gemessen.

Für diesen Versuch wurden in einem weiten Katalysatorgefäß 2 ml (entsprechend 5,200 g) Magnetit eingesetzt, um höhere Ammoniakausbeuten zu erzielen und damit auch bei der tiefsten Temperatur eine ausreichende Anzeigegenauigkeit des URAS - Gasanalysators. Die Konstanz des Wasserbedeckungsgrades wurde wie folgt überprüft. Bei jeder Meßtemperatur wurden bei sechs verschiedenen Kontaktzeiten die Ammoniakausbeuten bestimmt. Danach wurde jedesmal die erste Ammoniakkonzentration noch einmal gemessen. Trat eine Erhöhung um mehr als 2 % des ur-

sprünglichen Wertes ein, so wurde der Katalysator bei 350°C mit dem gleichen Wasserdampfpartialdruck erneut vergiftet und die letzten kinetischen Messungen bei tiefer Temperatur wiederholt. Diese erneute Vergiftung war besonders bei hohen Vergiftungsgraden notwendig, da hier die Reduktion entsprechend dem höheren Bedeckungsgrad schneller erfolgte. Wurde eine neue Temperatur eingestellt, so wurde kein Synthesegas durch den Katalysator geleitet, damit desorbiertes Wasser nicht im Gasstrom fortgeführt sondern im Katalysatorgefäß zurückbehalten wurde.

Bei der Temperatur von 350°C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 7,8 l/h wurden drei Wasserpartialdrucke eingestellt. Ein Vergleich der Ammoniakausbeute des Integralreaktors mit der des Differentialreaktors ergab bei gleichen Vergiftungsbedingungen eine stärkere Vergiftung im Integralreaktor.

Tabelle 9

Vergleich der Vergiftung im Integral- und Differentialreaktor bei T = 350°C und t = 0,208 s

P_{H_2O} $[10^{-6}$ Atm]	Ammoniakkonzentrationen $[10^{-2}$ Atm]	
	Integralreaktor	Differentialreaktor
unvergiftet	0,398	0,370
5,34	0,299 (75%)	0,352 (95%)
15,0	0,204 (51%)	0,250 (68%)
38,9	0,0953(24%)	0,0963(26%)

Dieses Ergebnis war zu erwarten, da im Differentialreaktor eine Konkurrenzadsorption um die Oberflächenplätze über die gesamte Länge des Katalysators stattfindet. Im Integralreaktor ist dagegen am Katalysatorbetteingang nur Wasser in der Gasphase vorhanden, das am Katalysator adsorbiert wird und eine Ammoniakbildung verhindert. Eine merkliche Verdrängung wird erst in der Mitte des Katalysatorbettes eintreten, wenn größere Ammoniakmengen gebildet worden sind.

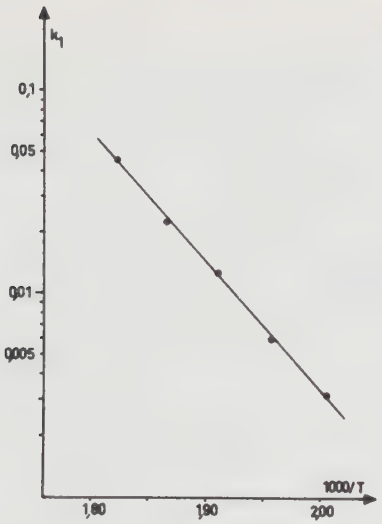
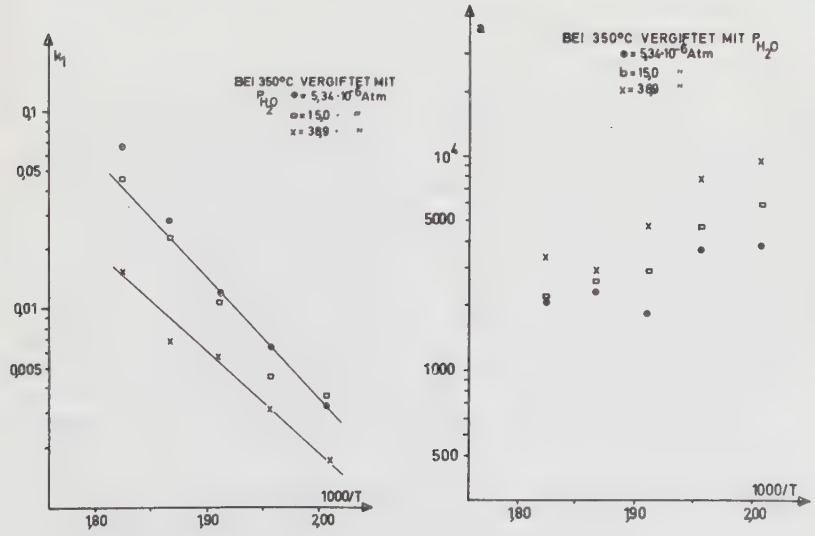


Abb. 17 Arrheniusdiagramm für den unvergifteten Katalysator (ΔE_a = 28,6 kcal/Mol)



18 19

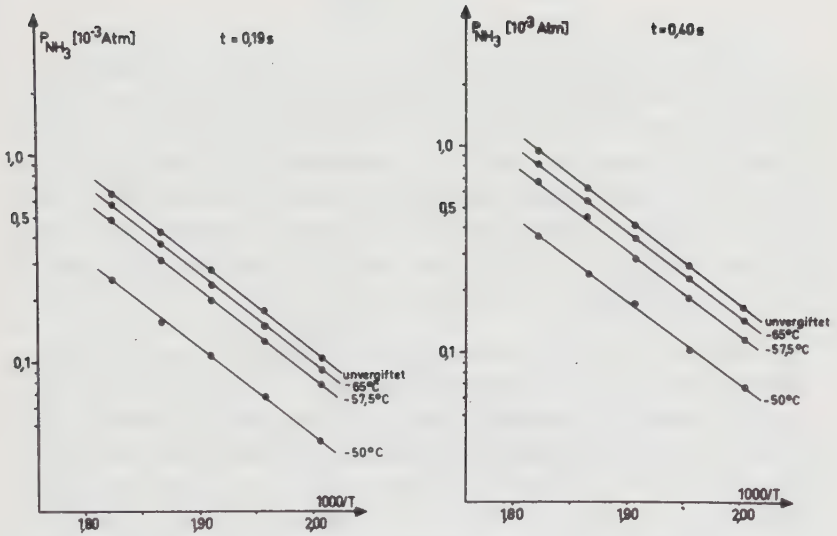
Temperaturabhängigkeit für

Abb. 18 die Geschwindigkeitskonstante
Abb. 19 die Gleichgewichtskonstante

Die Auswertung dieser Messungen erfolgte nach der Gleichung (16). Obwohl der unvergiftete Katalysator in dem Meßbereich von 225 bis 275°C eine für den Differentialreaktor normale Aktivierungsenergie von 28,6 kcal/Mol zeigte (Abb. 17), ergab die Auswertung der Messungen im vergifteten Zustand nach derselben Gleichung ein unbefriedigendes Ergebnis (Abb. 18 und 19). Die Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 sowie die Auftragung der Gleichgewichtskonstanten a zeigen (a auch im unvergifteten Zustand) sehr starke Abweichungen von der Geraden, so daß die Aktivierungsenergie nicht eindeutig bestimmt werden kann. Die Schwankungen werden sehr wahrscheinlich durch die Unsicherheit hervorgerufen, mit der von dem gegenüber den üblichen Messungen geringen Meßintervall (1/100 bis 1/1000 des Ammoniakgleichgewichtes) auf die Geschwindigkeitskonstanten geschlossen wird. Im unvergifteten Katalysator wird diese Unsicherheit durch eine längere Beobachtungsdauer ausgeglichen (siehe Fehlerabschätzung für a und k_1 bei Z i m m e r m a n n[11]). Wird die für diese Bestimmungen benötigte größere Fehlerbreite berücksichtigt, so bleibt die Aktivierungsenergie gleich.

Es wurde versucht, die Meßergebnisse mit einer weiteren Methode zu analysieren. Hierfür wurde der Logarithmus der Ammoniakausbeute bei einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen (Abb. 20a und b). Die Meßpunkte liegen erstaunlich gut auf parallelen Geraden. Die Aktivierungsenergie beträgt etwa 20 kcal/Mol. Diese Aktivierungsenergie ist geringer als die Werte, die bisher bei anderen Auswertungen ermittelt wurden. Da aber dieser Wert auch für den unvergifteten Katalysator bestimmt wurde und die Auswertung nach Gleichung (16) eine normale Aktivierungsenergie (28,6 kcal/Mol) ergab, ist dieser Wert als Richtwert für diese Auswertung anzusehen.

Eine Arrheniusauftragung, bei der die Geschwindigkeitskonstante durch die Ammoniakausbeute bei gleicher Kontaktzeit ersetzt wird, ist nur bei einer Reaktion nullter Ordnung zulässig. Diese Reaktionsordnung läßt sich aus der Geschwindigkeitsglei-



a b

Abb. 20 Temperaturabhängigkeit des Ammoniakpartialdruckes

chung (17) von B r i l l[46] sowie aus der Gleichung (8) von O z a k i, T a y l o r und B o u d a r t[3] für den Fall geringer Bedeckungsgrade bestimmen. Wenn also der Ammoniakpartialdruck so gering ist, daß der Stickstoffbedeckungsgrad θ und somit auch die Differenz $1 - \theta$ konstant bleibt, ist mit einer Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck des Ammoniaks zu rechnen. Die in diesem Versuch gemessenen Ammoniakpartialdrucke lagen, wie aus den Abbildungen 20a und b ersichtlich ist, zwischen einem Hundertstel und einem Tausendstel des Gleichgewichtswertes.

Diese Überlegungen führen zu derselben Gleichung, wie sie für die Ammoniaksynthese bei geringen Ausbeuten (kleiner als 1 % des Gleichgewichts) von K i p e r m a n und G r a n o v s k a y a[48] bestimmt wurde:

$$(36) \qquad \frac{dP_{NH_3}}{dt} = k \cdot P_{N_2}$$

Die Reaktion ist in bezug auf Stickstoff erster Ordnung, in bezug auf Ammoniak aber nullter Ordnung. Daher erlaubt die in den Abbildungen 20a und b verwendete Auftragung eine Aussage über den Mechanismus der Wasservergiftung. Die Parallelität der Geraden zeigt für beide Strömungsgeschwindigkeiten, daß in jedem Fall aktive Zentren gleicher Qualität die Reaktion katalysieren. Es wird also bei der Vergiftung mit Wasser keine energetische Diskriminierung beobachtet.

Die Gleichung (36) verlangt eine Unabhängigkeit der Geschwindigkeit vom Bedeckungsgrad mit Stickstoff. Es ist daher zu erwarten, daß die Geschwindigkeit bei tiefer Temperatur ein Maß für die der Stickstoffadsorption zugänglichen Oberfläche darstellt. Der Vergleich der Ammoniakpartialdrucke des vergifteten mit denen des unvergifteten Katalysators bei gleichen Kontaktzeiten und den angewendeten Vergiftungsgraden ist in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Vergleich der Ammoniakkonzentrationen bei 275°C

$P_{H_2O}\left[10^{-6}\ \text{Atm}\right]$	$\frac{P_{NH_3}\text{vergiftet}}{P_{NH_3}\text{unvergiftet}}$	$1 - \frac{P_{NH_3}\text{vergiftet}}{P_{NH_3}\text{unvergiftet}} = \Theta_o$
5,34	0,877	0,123
15,0	0,725	0,275
38,9	0,383	0,617

Das Verhältnis $P_{NH_3}\text{verg}/P_{NH_3}\text{unverg}$ entspricht der Oberfläche, die der Stickstoffadsorption zugänglich ist. Daher gibt das Verhältnis $1 - P_{NH_3}\text{verg}/P_{NH_3}\text{unverg}$ den Bedeckunsgrad mit Wasser bei 350°C und bei den entsprechenden Ammoniak- und Wasserpartialdrucken wieder. Hieraus läßt sich nach der Gleichung (29) die Adsorptionskonstante b für Wasser bestimmen

$$(37) \qquad b = \frac{\theta_o + \theta_o \cdot a \cdot x}{y - \theta_o \cdot y}$$

Aus den drei oben genannten Werten folgt für die Wasseradsorptionskonstante $b = 6{,}16 \cdot 10^4\ Atm^{-1}$ und für die Adsorptionskonstante des aktivierten Stickstoffs $a = 4{,}78 \cdot 10^2\ Atm^{-1/2}$. Die nach Gleichung (37) bestimmte Adsorptionskonstante für Wasser ist sicher nur ein Vergleichswert, da, wie oben gezeigt wurde, die Langmuirisotherme für die Wasseradsorption nicht zutrifft. In recht guter Übereinstimmung mit diesen Konstanten stehen der aus den kinetischen Messungen des Abschnitts 4.3 bei 350°C ermittelte Gleichgewichtswert $a = 4{,}10 \cdot 10^2\ Atm^{-1/2}$ für Ammoniak und der aus der Geraden der Abbildung 14b bestimmte Wert $b = 9{,}7 \cdot 10^4 Atm^{-1}$ für Wasser. Diese Konstanten zeigen, daß Wasser (bzw. Zersetzungsprodukte des Wassers, wahrscheinlich Sauerstoff) stärker an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird als aktiver Stickstoff.

Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Adsorptionswärmen bei einem niedrigen Bedeckungsgrad, wie sie für folgende Gase in der Literatur angegeben sind:

Fe/O_2	=	133 kcal/Mol[49]
Fe/N_2	=	70 kcal/Mol[50]
Fe/NH_3	=	43 kcal/Mol[51]

ebenfalls zeigen, daß die Chemisorption des Sauerstoffs stärker ist als die des Stickstoffs. Diese Adsorptionswärmen spiegeln auch die Beobachtungen von T a n a k a und T a m a r u[52] richtig wieder, die gezeigt haben, daß eine direkte Proportionalität zwischen der Bildungswärme der festen Phase und der Adsorptionswärme besteht. Da die genannten Werte aber von verschiedenen Autoren bestimmt und die Messungen nicht unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, können sie nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden.

6.0 Bestimmung des Bedeckungsgrades unter Reaktionsbedingungen

Die Ergebnisse des Abschnittes 5.0 haben gezeigt, daß die Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption in dem beobachteten Temperaturbereich gleicht bleibt; gleichzeitig wurde aber auch eine Abnahme des Frequenzfaktors beobachtet. Das bedeutet, daß infolge der Adsorption des Wassers bzw. des Sauerstoffs aktive Zentren für die Ammoniaksynthese ausgeschaltet werden. Es ist damit aber noch nicht geklärt, ob die gesamte Eisenoberfläche oder nur bestimmte aktive Zentren die Stickstoffaktivierung katalysieren. Da der Frequenzfaktor nur in seltenen Fällen mit der absoluten Anzahl der aktiven Plätze korreliert werden kann, ist eine Entscheidung dieser Frage mit einfachen kinetischen Messungen nicht möglich. Die Anzahl der adsorbierten Moleküle muß direkt unter den Reaktionsbedingungen gemessen werden.

In der Einleitung wurde bereits auf die Arbeiten von S c h o l t e n et al.[5] und T a m a r u[9] hingewiesen, in denen die kinetischen Messungen mit Adsorptionsmessungen kombiniert wurden. Der Nachteil dieser Messungen besteht darin, daß hierfür große Katalysatormengen verwendet werden müssen (etwa 70 g). Dadurch werden die Messungen in einem anderen Bereich der Temperatur bzw. des Bedeckungsgrades als die üblichen kinetischen Messungen durchgeführt. Der direkte Vergleich wird dadurch erschwert.

Dennoch kann S c h o l t e n aufgrund seiner Versuche sagen, daß die gesamte Eisenoberfläche katalytisch aktiv ist. Nach T a m a r u ist ein bestimmter Eisenwasserstoffkomplex der Oberfläche aktiv. Zur Beurteilung dieser Arbeiten ist zu bemerken, daß die Aktivität der verwendeten Katalysatoren im Vergleich zu der Aktivität der Katalysatoren eigener Versuche geringer war (siehe Tabelle 11). Allerdings enthielt der von Scholten verwendete Katalysator 0,8 % Al_2O_3, das etwa 30 % der Oberfläche belegte. Daher können nur etwa 70 % der angegebenen Oberfläche als katalytisch aktiv angesehen werden.

Tabelle 11

Aktivitätsvergleich

	Oberfläche $[m^2/g]$	Temperatur $[^oC]$	Raumgeschwindigkeit $[h^{-1}]$	P_{NH_3} [Atm]
Scholten	5,80	248,8	200	$9 \cdot 10^{-4}$
	5,24	64,7	200	$7,8 \cdot 10^{-7}$
Katalysator 16,2	1,50	250,0	200	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	1,50	66,5	200	$4,7 \cdot 10^{-6}$

Die von T a m a r u verwendeten Katalysatoren zeigen ebenfalls eine geringere Aktivität. Hierfür sind zwei Erklärungen möglich. Es kann einmal bei ungünstiger Geometrie des Katalysatorgefäßes eine Diffusionshemmung eintreten, oder aber die Gegenwart sauerstoffhaltiger Gase kann die Aktivität herabsetzen. Beide Möglichkeiten sind in den beiden Arbeiten nicht auszuschließen, daher dürfen diese Ergebnisse nicht vorbehaltlos mit anderen Ergebnissen verglichen werden.

Aus diesem Grunde wurde versucht, mit anderen Methoden den Bedeckungsgrad in dem Meßbereich zu bestimmen, in dem bisher die Kinetik untersucht und analysiert wurde.

6.1 Versuche zur Bestimmung des Sauerstoffbedeckungsgrades mit Phosphin

Zunächst wurde versucht, mit einer bisher noch nicht diskutierten Methode den Sauerstoffbedeckungsgrad zu bestimmen, und zwar sollte durch die Zugabe eines irreversiblen Giftes der am wasservergifteten Katalysator eingestellte Zustand "eingefroren" werden. Diese Möglichkeit besteht, wenn das zweite zugegebene Gift nur an der freien Oberfläche adsorbiert wird. Hierfür bot sich als Gift Phosphorwasserstoff an, da aus früheren Versuchen bekannt war, daß bei tiefer Temperatur (- 100°C) selbst bei der Zugabe einer größeren Giftdosis nur eine Phosphinmonoschicht adsorbiert wird.

Würde Phosphin spezifisch an der freien Oberfläche adsorbiert werden, so sollte nach anschließender Reduktion die wieder-

gewonnene Aktivität ein Maß für die mit Wasser belegte Oberfläche sein. Ebenso sollte die nach der Molybdatmethode recht genau bestimmbare Phosphormenge der freien Oberfläche entsprechen.

Diese Methode ließe pro Katalysator nur eine einzige Bestimmung des Bedeckungsgrades zu. Da aber mit Hilfe des im experimentellen Teil geschilderten Reduktionsverfahrens Katalysatoren reproduzierbarer Oberflächen und somit reproduzierbarer Aktivität hergestellt werden konnten, bestand Aussicht, mit diesem Verfahren zu guten Ergebnissen zu gelangen.

In einem Vorversuch wurde der Katalysator 6,2 stark mit Wasser vergiftet. Das Synthesegas enthielt eine halbe Stunde lang Wasser mit einem Partialdruck von 5 Torr. Der Katalysator war inaktiv. Auf den Katalysator wurde dann bei -100°C ein großer Giftstoß Phosphin (6,41 mg PH_3) gegeben, der vollständig in der nachgeschalteten Quecksilberchloridlösung aufgefangen werden konnte. Über Nacht wurde Synthesegas über den Katalysator geleitet, um alles physikalisch adsorbierte Phosphin vollständig zu entfernen.

Erst am folgenden Tag wurde die Temperatur des Katalysators auf 400°C erhöht. Er zeigte nach kurzer Reduktion 95 % der anfänglichen Aktivität. Dieser geringe Aktivitätsverlust ist möglicherweise auf die durch Wasser bedingte Sinterung des Katalysators und nicht auf eine Phosphinvergiftung zurückzuführen. Dieser Versuch zeigt also, daß ein vollständig mit Wasser inaktivierter Katalysator bei -100°C kein PH_3 adsorbiert. Daher wurde anschließend der Katalysator 7,4 bei 325°C mit Wasser nur zu 80 % vergiftet und ebenso wie der Katalysator 6,2 mit Phosphorwasserstoff behandelt. Hierbei ergab sich eine vollständige Vergiftung des Katalysators. Er konnte auch bei 400°C nicht reaktiviert werden.

Diese beiden Versuche haben gezeigt, daß eine starke Bedekkung mit Wasser (möglicherweise physikalisch adsorbiertes Wasser) eine weitere Adsorption bzw. Chemisorption von Phosphin verhindert, daß aber bei hoher Temperatur in einer Mono-

schicht oder in geringerer Menge adsorbierter Sauerstoff bzw. Wasser durch Phosphorwasserstoff verdrängt oder daß Phosphin in einer weiteren Schicht angelagert werden kann. Diese Versuche zeigten aber auch, daß eine Bestimmung des Bedeckungsgrades mit Hilfe von Phosphorwasserstoff in der durchgeführten Form nicht möglich ist.

6.2 Bestimmung der Oberflächenbedeckung durch Reduktion

Die im folgenden ausgeführte Methode wurde, während die ersten Arbeiten im Gang waren, von T a k e z a w a [53] sowie von T a k e z a w a und T o y o s h i m a [54] auf die Ammoniakzersetzung angewandt und diskutiert. Hierbei sollte, nachdem ein stationärer Zustand der Ammoniaksynthese erreicht worden war, durch Behandeln mit reinem Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche befindlicher aktivierter Stickstoff und adsorbierter Sauerstoff als Ammoniak bzw. Wasser entfernt und bestimmt werden. (Als aktivierter Stickstoff wird jede Stickstoffspezies verstanden, die in Gegenwart von Wasserstoff die Eisenoberfläche als Ammoniak verlassen kann.) Es muß aber berücksichtigt werden, daß adsorbierte Atome zu Molekülen rekombinieren und somit als molekularer Stickstoff oder Sauerstoff analytisch nicht mehr erfaßt werden können. Durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit wird die Möglichkeit der Wiederadsorption und damit die Wahrscheinlichkeit der Rekombination geringer.

In einer Meßreihe wurde daher die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs variiert und diejenige bestimmt, bei der bei weiterer Erhöhung der Geschwindigkeit keine Zunahme des desorbierten Ammoniaks mehr festzustellen war. Diese Strömungsgeschwindigkeit betrug 40 l/h. Die Gefahr der Rekombination der adsorbierten Atome ist beim Sauerstoff wesentlich geringer, da bei den verwendeten Temperaturen das Knallgasgleichgewicht ($2H_2 + O_2 = 2H_2O$) ganz auf der Seite des Wassers liegt.

Die quantitative Bestimmung des desorbierten Ammoniaks und Wassers war dagegen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden,

da der Bedeckungsgrad eines Kubikzentimeters Katalysator bestimmt werden sollte. In einer Überschlagsrechnung waren bei einer maximalen Bedeckung einer Oberfläche von 3 m^2 und einem Oberflächenbedarf von 10 $Å^2$ je adsorbiertem Atom nur $5 \cdot 10^{-5}$ Mol, d.h. etwa 1 mg Wasser bzw. Ammoniak zu erwarten. Eine Adsorption in Phosphorpentoxid und die anschließende gravimetrische Bestimmung der Gesamtmenge erschien recht zweifelhaft, da auch geringere Bedeckungsgrade noch mit einer Genauigkeit von mindestens 3 % bestimmt werden sollten, und Vorversuche gezeigt haben, daß die Adsorption von Ammoniak in Phosphorpentoxid nicht quantitativ erfolgte.

Die volumetrische Bestimmung des bei -195°C ausgefrorenen Wassers und Ammoniaks und die anschließende Titration des Ammoniaks waren unbefriedigend, da Ammoniak und Wasser bei Zimmertemperatur an Glaswänden erheblich adsorbiert werden[55] und außerdem die Gase aus dem Wasserstoff nicht quantitativ ausgefroren werden konnten.

Als beste Möglichkeit erwies sich die Bestimmung des Ammoniaks durch Absorption in Schwefelsäure und Titration der überschüssigen Säure mit Natronlauge. Die hierbei erzielte Schwankungsbreite der vom Katalysator desorbierten Ammoniakmenge betrug $2 \cdot 10^{-7}$ Mol. Auf die direkte Bestimmung des Wasserbedeckungsgrades mußte verzichtet werden, da eine Bestimmungsmethode für die zu erwartenden geringen Mengen nicht gefunden wurde.

Weiterhin wurden die Experimente dadurch erschwert, daß die Ammoniakausbeute des Katalysators infolge der Reduktion in reinem Wasserstoff irreversibel verringert wurde. Es wurde nämlich gefunden, daß in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer des Katalysators mit Wasserstoff eine Abnahme der Katalysatoroberfläche eintritt. Bei einer etwa vierstündigen ununterbrochenen Behandlung des Katalysators bei 400°C verringerte sich die Oberfläche auf etwa ein Drittel. Bei einer anschließenden kurzzeitigeren Wasserstoffbehandlung veränderte sich die Größe der Oberfläche nicht mehr.

Daher wurde vor der Bestimmung des Bedeckungsgrades der Katalysator etwa eine Stunde lang mit Wasserstoff reduziert, so daß sich während des Versuches (Dauer des Versuches 45 min) die Größe der Oberfläche nicht mehr veränderte. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Gleichung (7), wobei der Bedeckungsgrad θ durch das Verhältnis der Anzahl der adsorbierten Moleküle zur Anzahl der maximal adsorbierbaren Moleküle ersetzt wurde. Die Geschwindigkeit ist unter Vernachlässigung der Rückreaktion durch die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Ammoniakmoleküle gegeben:

$$(38) \qquad \frac{dN}{dt} = k \cdot P_{N_2} \cdot \left(1 - \frac{N_{ad}}{N_{ges}}\right)^2$$

Nach Umformung dieser Gleichung in Gleichung (39) ist eine lineare Auftragung möglich.

$$(39) \qquad \sqrt{\frac{dN}{dt}} = \sqrt{k \cdot P_{N_2}} - \frac{\sqrt{k \cdot P_{N_2}}}{N_{ges}} \cdot N_{ad}$$

In allen Messungen wurde eine Linearität gefunden. Hier sollen aber nur die Messungen der Katalysatoren 14,2, 15,3 und 16,1 diskutiert werden.

Am Katalysator 15,3 wurde die Geschwindigkeitskonstante der Stickstoffadsorption zunächst im unvergifteten Zustand in der üblichen Art nach Gleichung (16) und weiterhin aus den Bedeckungsgradmessungen durch graphische Auswertung der Gleichung (39) (Abb. 21) bestimmt. Die Arrheniusauftragung (Abb. 22) ergibt im ersten Fall die übliche Aktivierungsenergie von 28,7 kcal/Mol. Die Konstanten der Gleichung (39) zeigen dagegen eine erhebliche Streuung. Diese Streuung, die auch am Katalysator 16,1 auftritt (Abb. 23), ist auf die Ungenauigkeit der Bestimmung des Bedeckungsgrades zurückzuführen. Entscheidend aber ist, daß die Geraden sich auf die Adsorptionsgeschwindigkeit v = 0 extrapolieren lassen und daß der Schnittpunkt mit der Abszisse, der die maximale Bedeckung angibt, bei verschiedenen Temperaturen mit einer Genauigkeit von 8 % bestimmt

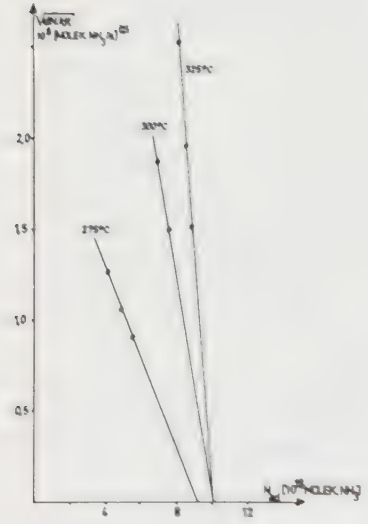


Abb. 21 Katalysator 15,3

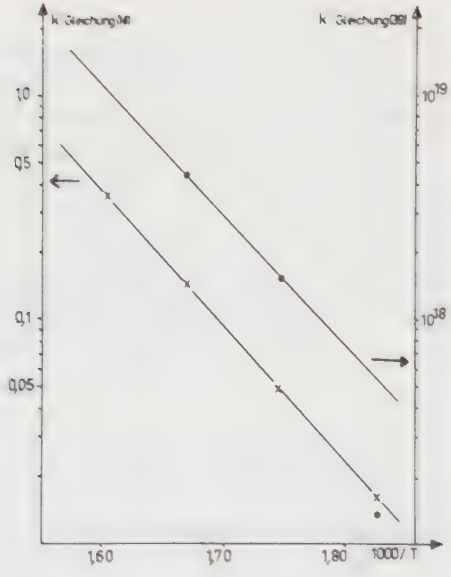


Abb. 22 Arrheniusdiagramm für Katalysator 15,3

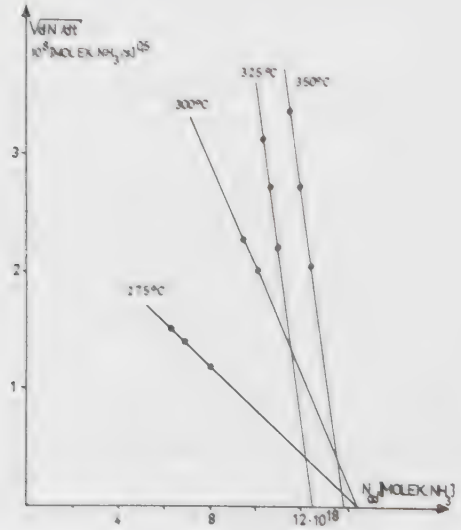


Abb. 23 Katalysator 16,1

werden kann. Wie verschiedene Katalysatoren zeigten, stimmen die so ermittelten Oberflächen bei der Annahme eines Platzbedarfes von 13,8 $Å^2$ für ein Ammoniakmolekül gut mit den gemessenen B.E.T.-Oberflächen überein, d. h. an der gesamten Oberfläche ist die Adsorption aktiven Stickstoffs möglich. Das beweist aber noch nicht, daß die Aktivierung des Stickstoffs an allen Eisenoberflächenatomen erfolgt (siehe B r i l l, R i c h t e r und R u c h[56]). Es könnte aber bedeuten, daß die gesamte Oberfläche des Katalysators in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von W e s t r i c k und Z w i e t e r i n g[57] aus (111)-Flächen besteht.

Anschließend wurden dieselben Messungen in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Diese Vergiftungsversuche wurden am Kata-

Tabelle 12

Vergleich der Oberflächen

Katalysator	Anzahl der max. ads. Moleküle	berechnete Oberfläche	B.E.T.-Oberfläche
13,1	$7{,}67 \cdot 10^{18}$	1,04 m^2	1,13 m^2
13,3	$1{,}48 \cdot 10^{19}$	1,92	1,82
13,4	$6{,}30 \cdot 10^{18}$	0.87	0,87
14,1	$1{,}04 \cdot 10^{19}$	1,44	1,58

lysator 16,1 bei 325°C und $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ Atm H_2O sowie am Katalysator 14,2 bei 350°C mit ebenfalls $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ Atm H_2O durchgeführt. Da der Wasserbedeckungsgrad direkt nicht bestimmt werden konnte, erfolgte die Auswertung der Meßergebnisse in der gleichen Form wie für die unvergifteten Katalysatoren nach der Gleichung (39) und nicht nach einer Gleichung (27) analogen Adsorptionsgeschwindigkeit.

Wie den Abbildungen 24 und 25 entnommen werden kann, läßt sich auch in Gegenwart von Wasser die gleiche lineare Extrapolation auf den gleichen maximalen Bedeckungsgrad wie im unvergifteten Zustand durchführen. Das bedeutet, daß mit ab-

nehmender Geschwindigkeit, also zunehmendem Ammoniakpartialdruck das adsorbierte Wasser durch Ammoniak vom Katalysator verdrängt wird. Zur vollständigen Verdrängung ist ein wesentlich höherer Ammoniakdruck notwendig als in den Versuchen verwendet wurde. Daher konnte die Extrapolation nicht überprüft werden. Da die gesamte Oberfläche für die Adsorption des aktiven Stickstoffs zugänglich ist, kann angenommen werden, daß Wasser auch an der gesamten Oberfläche adsorbiert wird.

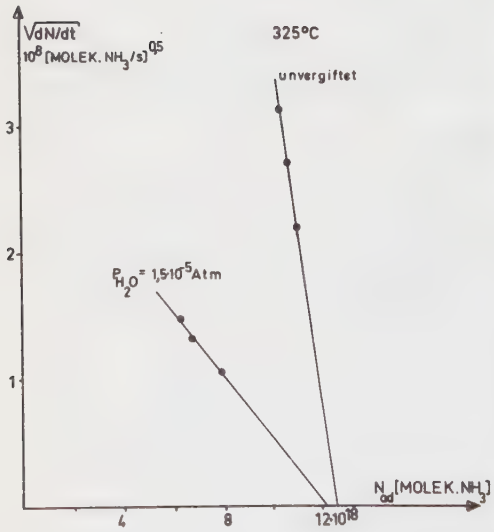


Abb. 24 Katalysator 16,1

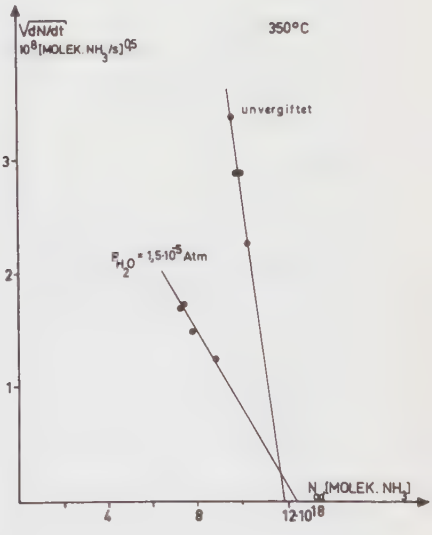


Abb. 25 Katalysator 14,2

7.0 Volumetrische Bestimmung der Adsorption von Stickstoff an Eisen

Da die Aussage bezüglich des maximalen Bedeckungsgrades des Stickstoffs für diese Arbeit von besonderer Bedeutung war, sollte die Adsorption von Stickstoff in Abwesenheit von Wasserstoff in getrennten volumetrischen Messungen bestimmt werden. Unter Reaktionsbedingungen kann die Stickstoffadsorption, die im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurde, durch die Gegenwart von Wasserstoff und Ammoniak bzw. auch durch Wasser beeinflußt werden.

Die z. B. von T a m a r u[9] gefundene und von B o n d[58] diskutierte Beschleunigung der Stickstoffchemisorption durch die Adsorption von Wasserstoff konnte von S c h u l z[59] nicht bestätigt werden. Es wurde im Gegenteil eine geringe Hemmung festgestellt. S c h o l t e n[5] wiederum behandelt die Wasserstoffadsorption unterschiedlich. Bei der Ermittlung der adsorbierten Stickstoffmenge aus den gravimetrischen Messungen berücksichtigt er die Adsorption des Wasserstoffs. Er betrachtet jedoch die Wasserstoffadsorption bei den kinetischen Messungen nicht als Konkurrenzreaktion zur Stickstoffadsorption. Er weist aber darauf hin ([8]Seite 75), daß man die Abweichungen des berechneten von dem gemessenen Bedeckungsgrad bei tiefer Temperatur auf eine beträchtliche Wasserstoffchemisorption zurückführen könnte. Die Frage nach der konkurrierenden Adsorption von Stickstoff und Wasserstoff bleibt also offen.

Obwohl von verschiedener Seite (E m m e t t und B r u n a u e r[60]; R o m a n u s h k i n a, K i p e r m a n n und T e m k i n[61]; K w a n[62] sowie S c h o l t e n[5] die Stickstoffisotherme volumetrisch und gravimetrisch bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden war, konnten diese Meßwerte nicht auf die hier notwendigen Bedingungen (unpromotierter Katalysator, 300 bis 400°C) übertragen werden. Es wurden daher eigene Messungen mit der im experimentellen Teil beschriebenen Adsorptionsapparatur durchgeführt.

Der hier verwendete Katalysator wurde mit Wasserstoff reduziert, der durch ein Palladiumventil diffundiert war. Zu Beginn jeder Messung wurde der Wasserstoff bei 400°C innerhalb von 20 min abgepumpt. In dieser Zeit wurde in dem System ein Druck erreicht, der geringer war als 10^{-5} Torr. Wurden die genannten Bedingungen nicht eingehalten, so ergab sich bei längerer Pumpzeit eine teilweise Belegung mit Sauerstoff bzw. Wasser, das von den Glaswänden desorbiert wurde (vergl.[59]). Konnte der Druck von 10^{-5} Torr nicht erreicht werden, so wurde der Wasserstoff nicht vollständig von der Katalysatoroberfläche desorbiert.

Die Adsorptionsmessungen wurden wie üblich durchgeführt. In einem Dosiervolumen wurde durch eine genaue Druckeinstellung eine bestimmte Stickstoffmenge abgemessen und anschließend auf den Katalysator gegeben. Da das Totraumvolumen des Katalysators durch Kalibrierung mit Helium bekannt war, konnte nach der Gleichgewichtseinstellung die Restgasmenge aus dem dann ermittelten Druck und den bekannten Volumina bestimmt werden. Die Differenz zwischen dem zugegebenen und dem restlichen Stickstoff ergab die adsorbierte Menge.

Zunächst wurde versucht, den einmal adsorbierten Stickstoff durch Abpumpen bei 400°C wieder zu entfernen. Es wurde aber festgestellt, daß sich nur ein Teil des adsorbierten Stickstoffs abpumpen läßt, da bei einer anschließenden Adsorption ein erheblich geringerer Teil adsorbiert wurde. Etwa die gleiche Menge Stickstoff wurde erst wieder adsorbiert, wenn der Katalysator bei 400°C zwei Stunden reduziert worden war. Genau reproduzierbar waren die Werte erst, wenn nach jeder Adsorption der Katalysator über Nacht reduziert wurde. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß ein Teil des Stickstoffs auf dem Katalysator schwach gebunden ist und sich abpumpen läßt, während der fester adsorbierte Stickstoff nur durch Wasserstoffreduktion von der Oberfläche entfernt werden kann. Eine Vergiftung durch Sauerstoff ist unwahrscheinlich, da sehr reiner Stickstoff (99,99 %) verwendet wurde und die Totraumvolumina so bemessen waren, daß die zugegebene Stickstoffmenge fast

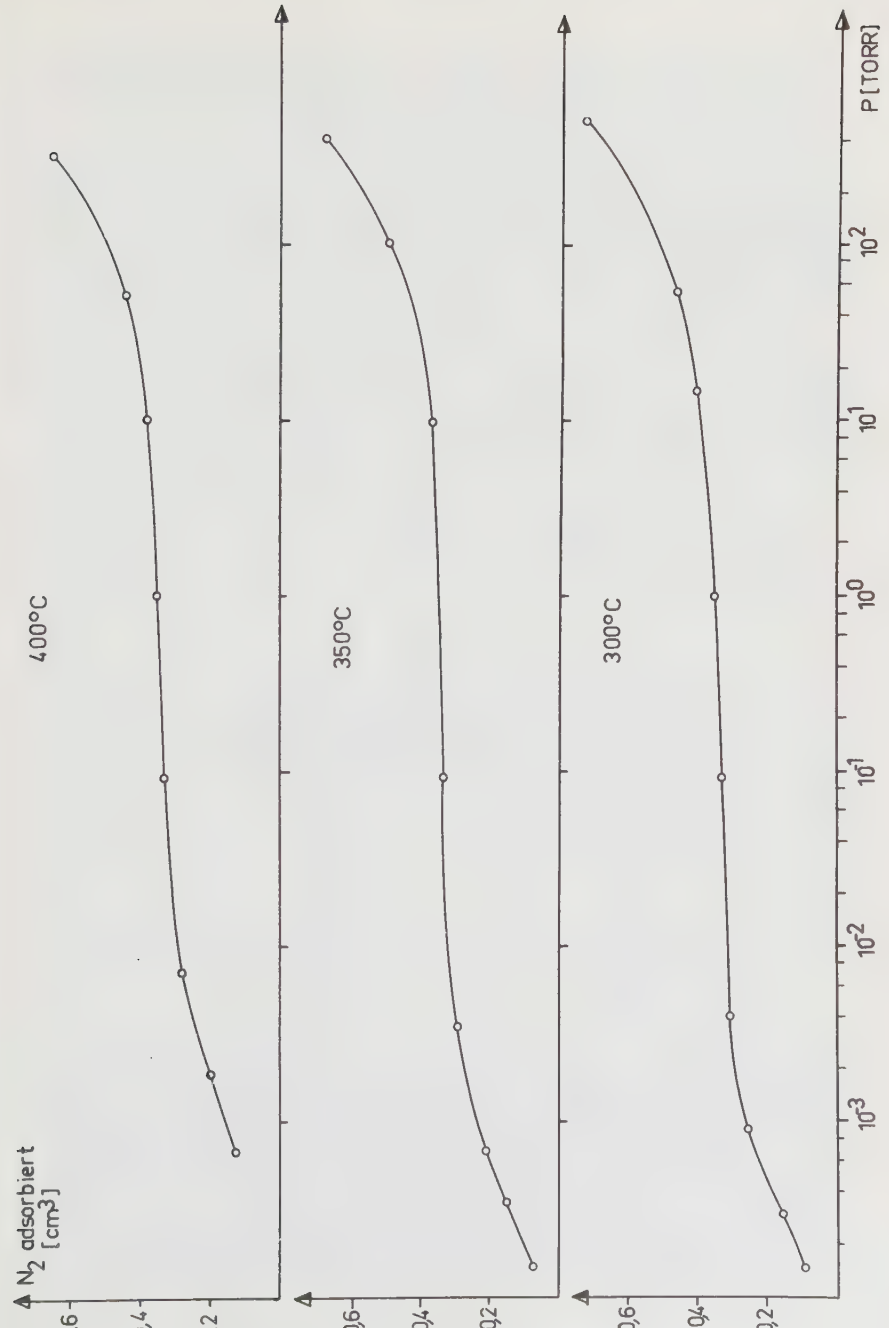


Abb. 26 Stickstoffisothermen

vollständig adsorbiert wurde. Die Sauerstoffadsorption könnte daher nur ein hundertstel Prozent der Stickstoffadsorption betragen.

Zur weiteren Klärung wurde der mit dieser Methode überprüfbare Druckbereich von 10^{-4} bis 400 Torr durchgemessen. Bis 10^{-2} Torr ergab sich bei allen Temperaturen ein starker Anstieg der Adsorption (Abb. 26). Bis etwa 10 Torr war nur eine geringe Adsorptionszunahme festzustellen, die erst im anschließenden Druckbereich wieder größer wurde. Diese Isothermen lassen sich sehr gut mit der Adsorption verschiedener Stickstoffarten deuten, was sich auch besonders in den Adsorptionswärmen zeigt, die nach Gleichung (40) berechnet wurden.

$$(40) \qquad \left(\frac{d\ln P}{dT}\right)_\theta = \frac{\Delta H_{ad}}{RT^2}$$

Tabelle 13

Adsorptionswärmen des Stickstoffs

V_{ad} [cm^3]	ΔH_{ad} [kcal/Mol]
0,15	-15,7
0,20	-17,6
0,25	-17,2
0,30	-14,0
0,35	- 0,2
0,40	- 2,8
0,45	- 0,3
0,50	- 0,6
0,55	- 0,3
0,60	- 0,5

Nach den Adsorptionswärmen zu urteilen, scheinen die Adsorptionsplätze für die stärkere Adsorption nach der Zugabe von 0,3 ml Stickstoff besetzt zu sein. Es kann aber anschließend mindestens die gleiche Menge noch einmal adsorbiert werden.

Die meisten der oben erwähnten älteren Untersuchungen geben keinen Hinweis auf zwei verschiedene Adsorptionsarten des

Stickstoffs an Eisen. Nur B r u n a u e r und E m m e t t[63] fanden bei der Untersuchung der gleichzeitigen Adsorption von Kohlenmonoxid und Stickstoff Hinweise auf zwei unterschiedliche Stickstoffadsorptionstypen. Sie vermuteten, daß es sich hierbei um atomar und molekular adsorbierten Stickstoff handelt. Diese Ergebnisse, die mit denen dieser Arbeit übereinstimmen, werden von E m m e t t[64] durch neuere Untersuchungen gestützt.

Die Adsorptionsmessungen zeigen aber weiterhin, daß sich eine eindeutige Definition der maximal adsorbierbaren Stickstoffmenge nicht geben läßt. Es lassen sich aber zwei Grenzwerte angeben. Die vom Katalysator bei dem Stickstoffdruck der stöchiometrischen Zusammensetzung des Synthesegases (P_{N2} = 190 Torr) adsorbierte Menge beträgt zwischen 300 und 400°C etwa 0,6 ml (entsprechend $1{,}6 \cdot 10^{19}$ Moleküle) bei einer Gesamtoberfläche von 2,64 m^2. Dies entspricht einer Adsorption von einem Molekül Stickstoff auf 16,5 $Å^2$.

Andererseits entspricht die bis zu einem Druck von 10^{-2} Torr adsorbierte Stickstoffmenge (0,3 ml N_2) einem Molekül Stickstoff auf 33 $Å^2$. Dieser Wert stimmt etwa mit dem, der für die Adsorption zweier Ammoniakmoleküle unter Reaktionsbedingungen in dieser Arbeit experimentell (siehe Abschnitt 6.2, Tabelle 12) gefunden wurde, überein. Ein gleicher Platzbedarf wurde auch von S c h o l t e n[5] gefunden (allerdings unter anderen Bedingungen: 0,5 Atm N_2, 300°C, mit 0,8 % Al_2O_3 promotierter Kontakt). Er ordnete diesen Wert der Adsorption eines Moleküls Stickstoff an vier Eisenoberflächenatomen zu.

Weiterhin kann die Stickstoffmenge, die in Abwesenheit von Wasserstoff adsorbiert wird, aus den Adsorptionsisothermen (Abb. 26) mit Hilfe des virtuellen Stickstoffdrucks mit der Stickstoffmenge verglichen werden, die unter Reaktionsbedingungen am Katalysator adsorbiert wird.

Die unter Reaktionsbedingungen direkt bestimmten Bedeckungsgrade des Katalysators 16,1 liegen nach Abbildung 23 bei

350°C zwischen θ = 0,87 und 0,94 und bei 300°C zwischen θ = 0,70 und 0,75. Die dazugehörigen virtuellen Stickstoffdrucke berechnen sich aus dem Stickstoff- und Ammoniakpartialdruck nach folgender Gleichung (S c h o l t e n[5])

$$(41) \qquad P_{N_2}^{+} = x \cdot P_{N_2} (1 - P_{NH_3gl})^4$$

Sie liegen bei 350°C zwischen 33 und 71 Torr und bei 300°C zwischen 4,6 und 7,4 Torr. Die nach Abbildung 26 bei diesen Drucken adsorbierten Stickstoffmengen sind größer als der stark adsorbierten Stickstoffspezies (0,3 ml) entspricht. Eine annähernde Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Bedeckungsgraden läßt sich nur dann feststellen, wenn als maximale Bedeckung eine Belegung mit 0,6 ml Stickstoff angenommen wird. Dann ergeben sich aus den Adsorptionsmessungen nach Abbildung 26 für den Katalysator 16,1 bei 350°C eine Bedeckung zwischen θ = 0,70 und 0,77 und bei 300°C eine Bedeckung von θ = 0,64 bis 0,67. Die Übereinstimmung zwischen den Bedeckungsgraden, die nach Abbildung 23 und 26 ermittelt worden sind, ist nicht sehr gut. Es ist daher anzunehmen, daß entweder der virtuelle Stickstoffdruck nicht richtig definiert ist oder bei der experimentellen Bestimmung des Bedeckungsgrades (Abschnitt 6.2) nur der Stickstoff in Ammoniak umgewandelt wird, der stark adsorbiert ist, während der schwach adsorbierte als Stickstoff desorbieren kann.

8.0 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

In dem Abschnitt 4.3 wurden Vergiftungsversuche beschrieben, die mit konstantem Wasserdampfpartialdruck durchgeführt wurden. Sie zeigten, daß die Aktivierungsenergie mit steigendem Wasserpartialdruck zunimmt. Eine Erhöhung kann, da Wasser ein reversibles Katalysatorgift ist, vorgetäuscht werden, wenn sich, wie in den darauf folgenden Abschnitten gezeigt wurde, die der Stickstoffaktivierung zugängliche Oberfläche bei einer Temperaturzunahme vergrößert. Daher kann die Frage der energetischen Homogenität oder Heterogenität der Oberfläche mit Hilfe von Vergiftungsversuchen nur entschieden werden, wenn der Bedeckungsgrad des Katalysators mit dem Gift kontrollierbar konstant gehalten wird, oder wenn der Bedekkungsgrad direkt bestimmt und bei der Auswertung der kinetischen Messungen berücksichtigt werden kann.

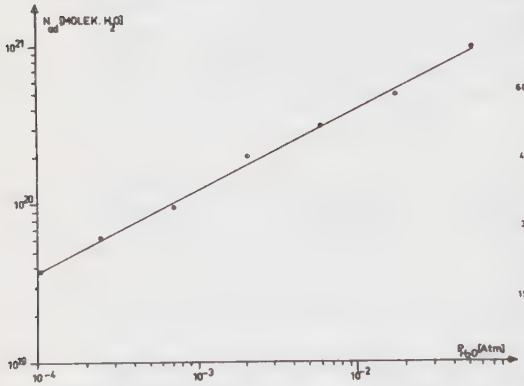
Beide Wege wurden für den vorliegenden Fall beschritten. Der erste zeigte, daß innerhalb der für diese Messungen zu erwartenden größeren Fehlerbreite bei der Auswertung nach Gleichung (16) die Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption konstant bleibt. Der andere Weg (Abschnitt 6.2) konnte nicht bis zum endgültigen Ergebnis verfolgt werden, da die geringen adsorbierten Wassermengen nicht quantitativ bestimmt werden konnten.

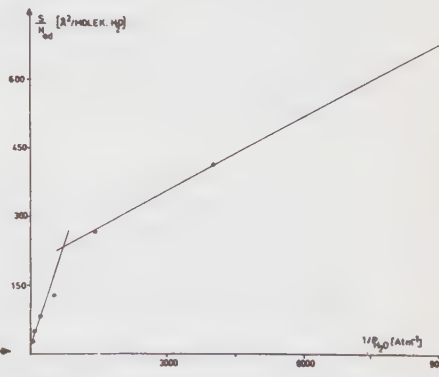
Das Ergebnis einer konstanten Aktivierungsenergie der Adsorption des Stickstoffs ist insofern erstaunlich, da aufgrund einer Reihe von Überlegungen und Beobachtungen auf eine Veränderung der katalytischen Aktivität des Katalysators bei einer Veränderung des Bedeckungsgrades geschlossen werden könnte.

Als wesentlichstes Argument für die Heterogenität der Oberfläche wird die mit zunehmendem Bedeckungsgrad oft beobachtete Abnahme der Adsorptionswärme angeführt, z. B.[65]. Der andere Fall einer vom Bedeckunsgrad unabhängigen Adsorptionswärme wird zwar ebenso aber wesentlich seltener beobachtet (z. B. O_2 an Fe durch Trapnell[49]). Weiterhin ist bei der Betrachtung

der Energetik der Oberfläche zu berücksichtigen, daß der Katalysator aus einem polykristallinen Material besteht, bei dem jede einzelne Kristallfläche eine unterschiedliche Aktivität besitzen kann. So wurde z. B. von B r i l l, R i c h t e r und R u c h[56] gefunden, daß für die Aktivierung der Stickstoffmolekel die (111)-Fläche des Eisens besonders geeignet ist. Auch von Y o l k e n und K r u g e r[66] wurde eine unterschiedliche Reaktivität bei der Oxydation der Eisenoberfläche beobachtet. An der (100)-Fläche wurde gegenüber der (110)-Fläche eine etwa doppelt so große Oxydationsgeschwindigkeit bestimmt.

Bei der Adsorption verschiedener Gase können selbst an einem Katalysator entgegengesetzte Beobachtungen gemacht werden. Die von R o y e n und L a n g h a n s[15] gemessene Wasseradsorption läßt sich z. B. besser durch eine Freundlich-Isotherme darstellen, die auf eine heterogene Oberfläche schließen läßt, als durch eine Langmuir-Auftragung, die für eine homogene Oberfläche abgeleitet wurde (Abb. 27 und 28). Andererseits lassen sich die kinetischen Messungen der





Auftragung der Werte von Royen und Langhans

Abb. 27 nach Freundlich

Abb. 28 nach Langmuir

Ammoniaksynthese besser mit der Gleichung (9) wiedergeben (Annahme einer energetisch homogenen Oberfläche) als durch die Temkinsche Gleichung (5) (Annahme einer heterogenen Oberfläche). An dieser Stelle soll noch einmal kurz auf das Ergebnis der holländischen Arbeitsgruppe hingewiesen werden. S c h o l t e n[5] ermittelte im Bereich θ = 0,23 bis 0,7 eine konstante Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption und im gesamten beobachteten Bereich des Bedeckungsgrades mit zunehmender Bedeckung eine Abnahme der Aktivierungsenergie der Stickstoffdesorption sowie eine Abnahme der Adsorptionswärme. Das unterschiedliche Verhalten der Aktivierungsenergien wurde durch die Vergiftungsversuche der Ammoniaksynthese einerseits (ΔE_a der Stickstoffadsorption bleibt gleich) und des Stickstoffisotopenaustausches andererseits (ΔE_a der Stickstoffdesorption verändert sich bei der Zugabe von Sauerstoff (S c h u l z[59])) bestätigt.

Da in den vorliegenden Vergiftungsversuchen beobachtet wurde, daß durch die partielle Inaktivierung des Katalysators die Aktivierungsenergie nicht verändert wird, können zwei Möglichkeiten des Vergiftungsmechanismus betrachtet werden. Tritt eine Aktivierung des Stickstoffs nur an den (111)-Flächen ein (B r i l l , R i c h t e r und R u c h[56]), so wird die Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption einen diskreten Wert besitzen. In diesem Fall kann eine Veränderung der Aktivierungsenergie durch eine partielle Vergiftung nicht hervorgerufen werden. Sind aber alle Flächen des Katalysators an der Aktivierung des Stickstoffs beteiligt, so könnte auch dann eine Konstanz der Aktivierungsenergie beobachtet werden, wenn Ammoniak und Wasser an allen Flächen im gleichen Verhältnis adsorbiert werden. Diese Möglichkeit muß berücksichtigt werden, da sich Wasser und Ammoniak in vielen Reaktionen (z. B. Solvatation) zwar qualitativ aber nicht quantitativ gleich verhalten.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Mechanismen könnte nur durch weitere direkte z. B. feldelektronenmikroskopische oder LEED-Untersuchungen der Katalysatoroberfläche herbeige-

führt werden.

Abschließend kann noch darauf hingewiesen werden, daß der elektronische Mechanismus der Katalyse (siehe z. B. S c h w a b[67]) mit den vorliegenden Versuchen für die Ammoniaksynthese ausgeschlossen werden kann, da bei einer homogenen partiellen Vergiftung nach diesem Mechanismus eine Veränderung der Aktivierungsenergie eintreten sollte.

9.0 Zusammenfassung

Es wurde die Vergiftung der Ammoniaksynthese an unpromotierten Eisenkatalysatoren durch Wasser untersucht. Als Maß für die katalytische Aktivität diente die Aktivierungsenergie, die nach der Gleichung von O z a k i, T a y l o r und B o u d a r t[3] bestimmt wurde.

Wasser ist ein reversibles Gift und wird daher nicht fest lokalisiert am Katalysator adsorbiert, sondern es kann teilweise durch Ammoniak verdrängt werden. In einem Integralreaktor besteht über die gesamte Katalysatorlänge ein Ammoniakkonzentrationsgradient. Aussagen über die energetischen Verhältnisse der Oberfläche werden im Falle der Wasservergiftung im Integralreaktor durch die konkurrierende Adsorption von Ammoniak und Wasser sehr erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht.

Daher wurde ein Teil der Vergiftungsversuche in einem gradientlosen Reaktor durchgeführt. Zunächst wurde untersucht, ob ein "Rückdiffusionsreaktor" als Differentialreaktor verwendet werden kann. Dazu wurde die Ammoniakkonzentration vor dem Katalysator experimentell bestimmt. Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, daß in einem flachen weiten Katalysatorbett (Durchmesser 24 mm) die Diffusionsgeschwindigkeit des Ammoniaks so groß ist, daß nur ein sehr geringer Konzentrationsgradient über die Katalysatorlänge auftritt. Weiterhin konnte mit Hilfe dieser Messungen der Diffusionskoeffizient von Ammoniak im Synthesegas unter den Reaktionsbedingungen bestimmt werden. Er beträgt $D = 1{,}91\ cm^2/s$ bei 400°C, $D = 1{,}71\ cm^2/s$ bei 350°C und $D = 1{,}4o\ cm^2/s$ bei 300°C. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wurde diskutiert.

Die Kinetik in einem "Rückdiffusionsreaktor" wurde für den Fall der unvergifteten Ammoniaksynthese mit der Kinetik in einem Integralreaktor und einem Rückflußreaktor verglichen. Es zeigte sich, daß die kinetischen Messungen des "Rück-

diffusionsreaktors" und des Rückflußreaktors mit der differentiellen Form der Gleichung von O z a k i, T a y l o r und B o u d a r t ausgewertet werden können. Allerdings wird hierbei mit $\Delta E_a = 28,5 \pm 1,5$ kcal/Mol eine höhere Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption bestimmt als im Integralreaktor. Hierfür wurde eine Erklärung gegeben. Es wurde weiterhin gezeigt, daß die Ammoniaksynthese ebenfalls durch eine von B r i l l [46] abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung beschrieben werden kann, die von der Annahme ausgeht, daß der Stickstoff molekular an einem Adsorptionsplatz der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird.

Zur Prüfung, ob die Adsorption von Wasser und die anschliessende Reduktion eine bleibende Veränderung der Aktivität, insbesondere der Aktivierungsenergie, des Katalysators herbeiführt, wurde ein Katalysator so stark mit Wasser vergiftet, daß eine Sinterung eintrat. Trotz dieser Oberflächenverminderung wurde keine Veränderung der Aktivierungsenergie beobachtet.

Die Vergiftung der Ammoniaksynthese bei konstanten Wasserpartialdrucken hat gezeigt, daß die Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption mit zunehmendem Wassergehalt ansteigt. Diese Zunahme wird darauf zurückgeführt, daß, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit des Bedeckungsgrades bei konstantem Partialdruck, eine verfälschte Aktivierungsenergie bestimmt wird.

Daher wurde in einer weiteren Meßreihe der Wasserbedeckungsgrad konstant gehalten. Der Katalysator wurde hierfür bei 350°C mit Wasser vergiftet. Anschließend wurden kinetische Messungen zwischen 225 und 275°C ohne weitere Wasserzufuhr durchgeführt. Die Reduktion des Katalysators war bei diesen tiefen Temperaturen so gering, daß eine Veränderung des Wasserbedeckungsgrades nicht eintrat. Die Aktivierungsenergie blieb bei den drei überprüften Vergiftungsgraden konstant.

Zur weiteren genaueren Beschreibung der Stickstoffadsorption

sollte das unter den Reaktionsbedingungen adsorbierte Ammoniak und Wasser bestimmt werden. Hierzu wurden der am Katalysator gebundene aktivierte Stickstoff als Ammoniak und der adsorbierte Sauerstoff als Wasser mit Wasserstoff vom Katalysator herunterreduziert. Es gelang nur, das vom Katalysator desorbierte Ammoniak nicht aber das Wasser quantitativ zu bestimmen.

Diese Versuche zeigten, daß die gesamte Eisenoberfläche zur Adsorption aktivierten Stickstoffs befähigt ist. Da sehr wahrscheinlich nur bestimmte kristallographische Flächen des Eisens (die (111)-Flächen[56]) die Stickstoffmolekel aktivieren, kann aus diesem Ergebnis geschlossen werden, daß entweder die gesamte Oberfläche eines mit Synthesegas reduzierten Kontaktes aus (111)-Flächen besteht, oder daß der aktivierte Stickstoff an der Oberfläche beweglich ist und auch zu solchen Flächen wandert, die Stickstoff nicht aktivieren können.

Durch volumetrische Adsorptionsmessungen wurde zusätzlich die maximal vom Katalysator adsorbierbare Stickstoffmenge bestimmt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. M. I. Temkin und V. Pyzhev; Acta Physicochim. U.S.S.R., 12, 327 (1940)
2. C. Bokhoven, C. van Heerden, R. Westrik und P. Zwietering in P. H. Emmett, "Catalysis", Vol.III, Reinhold Publ. Corp., New York (1955)
3. A. Ozaki, H. Taylor und M. Boudart; Proc. Roy. Soc. (London), 258A, 47 (1960)
4. R. Brill und S. Tauster; Ber. Bunsenges., 67, 390 (1963)
5. J. J. F. Scholten; "Chemisorption of Nitrogen on Iron Catalysts in Connection with Ammonia Synthesis", Thesis, Delft (1959)
6. J. J. F. Scholten, P. Zwietering, J. A. Konvalinka und J. H. de Boer; Trans. Faraday Soc., 55, 2166 (1959)
7. J. J. F. Scholten, J. A. Konvalinka und P. Zwietering, Trans. Faraday Soc., 56, 262 (1960)
8. P. Mars, J. J. F. Scholten und P. Zwietering in J. H. de Boer "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis"; Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1960)
9. K. Tamaru; Trans. Faraday Soc. 59, 979 (1963)
10. K. Tamaru; "Advances in Catalysis" 15, 65 (1964)
11. G. Zimmermann; Dissertation, FU Berlin (1967)
12. R. Brill, H. Schaefer und G. Zimmermann, im Druck
13. J. Hensel; Diplomarbeit, FU Berlin (1965)
14. P. H. Emmett und J. F. Shultz; J. Am. Chem. Soc., 55, 1376 (1933)
15. P. Royen und G. H. Langhans; Z. anorg. allgem. Chem., 315, 1 (1962)
16. J. A. Almquist und C. A. Black; J. Am. Chem. Soc., 48, 2814 (1926)
17. J. A. Almquist; J. Am. Chem. Soc., 48, 2820 (1926)
18. P. H. Emmett und S. Brunauer; J. Am. Chem. Soc., 52, 2682 (1930)
19. P. W. Ussatschew, W. I. Tarakanowa und W. A. Komarow; Z. Elektrochemie, 40, 647 (1934)
20. I. A. Smirnov, N. M. Morozov und M. I. Temkin; Dokl. Akad. Nauk SSSR, 153, 386 (1963)(russ.) oder S. 991 (engl.)

21. I. A. Smirnov, N. M. Morozov und M. I. Temkin; Kinetika i Kataliz, 6, 351 (1965)(russ.) oder S. 302 (engl.)

22. I. A. Smirnov; Kinetika i Kataliz, 7, 107 (1966) (russ.) oder S. 93 (engl.)

23. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", John Wiley Inc., New York (1962)

24. A. Mittasch; "Geschichte der Ammoniaksynthese", Verlag Chemie, Weinheim (1951)

25. S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller; J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)

26. S. Tauster; Dissertation, Polytechnic Inst. of Brooklyn (1964)

27. D. Taube; Dissertation, FU Berlin (1968)

28. "Handbook of Chemistry and Physics", 45. Auflage, S. D-91, Cleveland, Ohio (1964)

29. D. Kleiner; Dissertation, FU Berlin (1968)

30. S. C. Liang; J. Phys. Chem., 57, 910 (1953)

31. R. Brill; J. Polymer Sci., Pt. C 12, 353 (1966)

32. R. Brill; J. Chem. Phys., 19, 1047 (1951)

33. K. Love und P. H. Emmett; J. Am. Chem. Soc., 63, 3297 (1941)

34. R. Brill und S. Tauster; J. Chem. Phys., 36, 2100 (1962)

35. M. I. Temkin; Kinetika i Kataliz, 3, 509 (1962)(russ.) oder S. 448 (engl.)

36. M. I. Temkin, N. M. Morozov und E. N. Shapatina; Kinetika i Kataliz, 4, 565 (1963)(russ.) oder S. 494 (engl.)

37. J. Vosolsobě und J. Michálek; Coll. Czech. Chem. Com., 31, 2646 (1966)

38. H. Noller, H. Kober und P. Andréu; Ber. Bunsenges., 68, 209 (1964)

39. W. Jost; "Diffusion", S. 65, Verlag Steinkopff, Darmstadt (1957)

40. C. Bokhoven und W. van Raayen; J. Phys. Chem., 58, 471 (1954)

41. W. Jost; "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", Academic Press, New York (1952)

42. S. Chapman und T. G. Cowling; "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases", Cambridge (1952)

43. L. Andrussow; Z. Elektrochemie, 54, 566 (1950)

44. W. A. Schmidt; Angew. Chem., 80, 151 (1968)

45. V. I. Shvachko, Ya. M. Fogel und V. Ya. Kolot; Kinetics and Catalysis, 7, 734 (1966)

46. R. Brill; noch unveröffentlicht

47. R. Suhrmann, J. M. Heras, L. Viscido de Heras und G. Wedler; Ber. Bunsenges., 68, 511 und 990 (1964)

48. S. Kiperman und V. Sh. Granovskaya; J. Phy. Chem. USSR, 26, 1615 (1952)

49. D. Brennan, D. O. Hayward und B. M. W. Trapnell; Proc. Roy. Soc. (London), A256, 81 (1960)

50. J. Bagg und F. C. Tompkins; Trans. Faraday Soc., 51, 1071 (1955)

51. M. Wahba und C. Kemball; Trans. Faraday Soc., 49, 1351 (1953)

52. K. Tamaru; J. Cat., 2, 366 (1963)

53. N. Takezawa; J. Phys. Chem., 70, 597 (1966)

54. N. Takezawa und I. Toyoshima; J. Phys. Chem., 70, 594 (1966)

55. K. Tanaka; J. Research Inst. Cat. Hokkaido Uni., 13, 119 (1965)

56. R. Brill, E.-L. Richter und E. Ruch; Angew. Chem., 79, 905 (1967)

57. R. Westrick und P. Zwietering; Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenshap., B56, 492 (1953)

58. G. C. Bond; "Catalysis by Metals", Academic Press, London, (1962)

59. G. Schulz; Dissertation, FU Berlin (1968)

60. P. H. Emmett und S. Brunauer; J. Am. Chem. Soc., 56, 35 (1934)

61. A. E. Romanushkina, S. L. Kiperman und M. I. Temkin; J. Phys. Chem. (USSR), 27, 1181 (1953)

62. T. Kwan; J. Research Inst. Cat. Hokkaido Uni., 9, 109 (1955)

63. S. Brunauer und P. H. Emmett; J. Am. Chem. Soc., 62, 1732 (1940)

64. P. H. Emmett; in "Coloquio sobre Química Física de Procesos en Superficies Sólidas", S. 195, Madrid, 19.-25.10.1964

65. S. S. Roginski; "Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen" (deutsch), Akademie-Verlag, Berlin, (1958)

66. H. T. Yolken und J. Kruger; J. Electrochem. Soc., 114, 796 (1967)

67. G. M. Schwab; Angew. Chem., 75, 149 (1963)

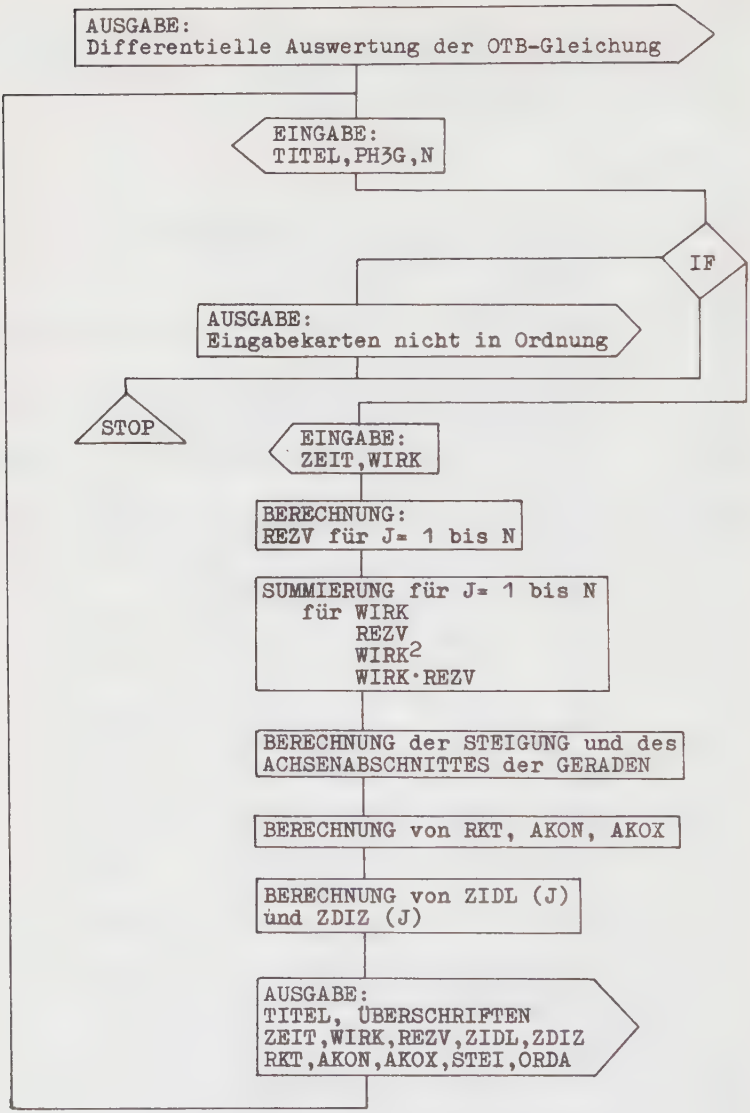
ANHANG

Programm ASH 7 zur Auswertung der Geschwindigkeitsgleichung für die Ammoniaksynthese von O z a k i, T a y l o r und B o u d a r t in der differentiellen Form

ABKÜRZUNGEN :

PH3G	= Gleichgewichtsdruck des Ammoniaks
N	= Anzahl der Wertepaare (t,x)
ZEIT (J)	= Kontaktzeit
WIRK (J)	= Wirksamkeit (Ammoniakdruck/Ammoniakgleichgewichtsdruck)
RKT	= Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
AKON	= Adsorptionsgleichgewichtskonstante a
AKOX	= Adsorptionsgleichgewichtskonstante a · Ammoniakgleichgewichtsdruck
ZIDL (J)	= Kontaktzeit, für gegebene Wirksamkeit aus den errechneten Konstanten (RKT, AKOX) berechnet
ZDIZ (J)	= Differenz ZEIT (J) - ZIDL (J)

Flußschema


AUSGABE:
Differentielle Auswertung der OTB-Gleichung
EINGABE:
TITEL,PH3G,N
IF
AUSGABE:
Eingabekarten nicht in Ordnung
STOP
EINGABE:
ZEIT,WIRK
BERECHNUNG:
REZV für J= 1 bis N
SUMMIERUNG für J= 1 bis N
für WIRK
REZV
WIRK2
WIRK·REZV
BERECHNUNG der STEIGUNG und des
ACHSENABSCHNITTES der GERADEN
BERECHNUNG von RKT, AKON, AKOX
BERECHNUNG von ZIDL (J)
und ZDIZ (J)
AUSGABE:
TITEL, ÜBERSCHRIFTEN
ZEIT,WIRK,REZV,ZIDL,ZDIZ
RKT,AKON,AKOX,STEI,ORDA

Liste des Programms ASH 7

```
      MASTER HENSEL
      DIMENSION ZEIT(50),WIRK(50),REZV(50),ZIDL(50),ZDIZ(50),TITEL(12)
    1 WRITE(12,2)
    2 FORMAT(    20X,43HDIFFERENTIELLE AUSWERTUNG DER DTB-GLEICHUNG//)
    3 READ(15,4)TITEL
    4 FORMAT(12A6)
  100 READ(15,101)PH3G,N
  101 FORMAT(F6.6,I5)
    5 IF(PH3G)6,8,9
    6 WRITE(12,7)
    7 FORMAT(/5X,30HEINGABEKARTEN NICHT IN ORDNUNG//)
    8 CALL EXIT
    9 READ(15,10)(ZEIT(J),WIRK(J),J=1,N)
   10 FORMAT(6F12.12)
   11 DO12 J=1,N
   12 REZV(J)=SQRT((ZEIT(J)/WIRK(J))*(1.0-WIRK(J)**2))
   21 SUWI=0.0
   22 SREV=0.0
   23 SWIQ=0.0
   24 SWRV=0.0
   30 DO 34 J=1,N
   31 SUWI=SUWI+WIRK(J)
   32 SREV=SREV+REZV(J)
   33 SWIQ=SWIQ+WIRK(J)**2
   34 SWRV=SWRV+WIRK(J)*REZV(J)
C
C     BERECHNUNG VON STEIGUNG UND ACHSENABSCHNITT
C
   35 DENOM=SUWI**2-N*SWIQ
   36 STEI=(SUWI*SREV-N*SWRV)/DENOM
   37 ORDA=(SUWI*SWRV-SREV*SWIQ)/DENOM
   71 RKT=(((1/ORDA)**2)*4)*PH3G
   72 AKON=(STEI*1/ORDA)/PH3G
   73 AKOX=STEI*(1/ORDA)
   80 DO 82 J=1,N
   81 ZIDL(J)=(PH3G*WIRK(J)*(1.0+AKOX*WIRK(J))**2)/(RKT*0.25*(1.0-
     1WIRK(J)**2))
   82 ZDIZ(J)=ZEIT(J)-ZIDL(J)
C
C     SCHREIBEN UEBERSCHRIFTEN FUER ERGEBNISSE
C
   90 WRITE(12,91)TITEL
   91 FORMAT(9X,12A6/7X,4HZEIT,7X,11HWIRKSAMKEIT,7X,4HREZV,4X,15HZEIT(GE
     1RECHNET),2X,14HZEIT-ZEIT(GER)//)
C
C     AUSGABE DER ERGEBNISSE
C
   92 DO 93 J=1,N
   93 WRITE(12,94)ZEIT(J),WIRK(J),REZV(J),ZIDL(J),ZDIZ(J)
   94 FORMAT(4X,F10.8,4X,F10.8,4X,F12.8,4X,F10.8,4X,F10.7)
   95 WRITE(12,96)RKT,AKON,AKOX,STEI,ORDA
   96 FORMAT(/2X,37HREAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTE K=F9.6
     1       /2X,12HKONSTANTE A=F10.5
     2       /2X,15HKONSTANTE A(P)=F10.5
     3       /2X,23HSTEIGUNG DER GERADEN M=F9.6
     4       /2X,33HORDINATENABSCHNITT DER GERADEN B=F9.6//)
   97 GO TO 3
      END

END OF SEGMENT, LENGTH   342, NAME  HENSEL
```

Lebenslauf

Am 15. Mai 1940 wurde ich als Sohn des Bankbeamten Helmut Hensel und dessen Ehefrau Edith geb. Greiser in Berlin geboren. Im Juni 1941 ist mein Vater in Rußland gefallen.

Von 1946 bis 1952 besuchte ich die 8. Grundschule in Berlin-Wilmersdorf, anschließend bis 1955 die Friedrich-Ebert-Schule in Berlin-Wilmersdorf. Vom August 1955 bis zum Abitur im März 1959 besuchte ich den neusprachlichen Zweig der Tannenberg-Schule in Berlin-Lichterfelde.

Im Sommersemester 1959 begann ich mit dem Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Hier bestand ich im Sommersemester 1961 die Vorprüfung zur Diplomprüfung und im Sommersemester 1963 die Diplom-Hauptprüfung. Anschließend fertigte ich im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem zunächst meine Diplomarbeit und dann seit 1965 die vorliegende Dissertation an.

Fred Höpfner · Dissertationsdruck · 1 Berlin 12 · Pestalozzistr. 105 · Tel. 318885